

龙口页岩油中压加氢精制研究

唐 勋¹, 李术元¹, 岳长涛¹, 何继来²

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 山东能源龙口矿业集团有限公司, 山东龙口 265700)

摘要:利用小型滴流床反应器和 NiW/Al₂O₃ 商业催化剂对全馏分龙口页岩油进行中压(≤9 MPa)加氢精制研究。考察反应温度、压力、液时空速和氢油比对加氢产物的硫含量、氮含量、密度、颜色和裂解程度的影响。结果表明:提高反应温度,降低液时空速,增大反应压力有利于加氢脱氮(HDN)反应进行;氢油比高于 1 000 之后,增加氢油比对加氢脱硫(HDS)和 HDN 影响较小;当反应温度为 420 ℃、压力为 7 MPa、液时空速为 0.5 h⁻¹、氢油比为 1 000 时,页岩油的脱硫率和脱氮率达到最高,分别为 99.6% 和 99.9%;龙口页岩油加氢精制的最佳反应温度为 400 ℃、压力为 9 MPa、液时空速为 0.5 h⁻¹、氢油比为 1 000。

关键词:全馏分页岩油;加氢精制;加氢脱硫;加氢脱氮;密度

中图分类号:TE 624

文献标志码:A

Study on medium pressure hydrotreating of Longkou shale oil

TANG Xun¹, LI Shu-yuan¹, YUE Chang-tao¹, HE Ji-lai²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Shandong Energy Longkou Mining Group Company Limited, Longkou 265700, China)

Abstract: The crude Longkou shale oil was hydrotreated in a bench-scale trickle-bed reactor with a commercial hydrotreating catalyst NiW/AlO₂O₃ at medium hydrogen pressures (≤9 MPa). The influences of pressure, temperature, liquid hourly space velocity (v_{LHS}) and hydrogen-oil ratio on the sulfur content, nitrogen content, density, color and cracking degree of the product oils were investigated. The results show that decrease of v_{LHS} and increase of temperature and pressure are beneficial for the hydrodenitrogenation (HDN) reaction. As the hydrogen-to-oil ratio exceeds 1 000 L/L, the effects of hydrogen pressure can be ignored. The highest degrees of hydrosulfurization (HDS) and HDN, i. e. 99.6% and 99.9% respectively, are achieved at the condition of 420 ℃, 0.5 h⁻¹, 7 MPa, and 1 000 L/L. The optimal conditions for the hydrotreating of crude Longkou shale oil are 400 ℃, 0.5 h⁻¹, 9 MPa, and 1 000 L/L.

Key words: crude shale oil; hydrotreating; hydrosulfurization; hydrodenitrogenation; density.

页岩油是一种非常有潜力的原料油,受到广泛的关注^[1-3]。研究人员对页岩油加氢精制进行了大量研究^[4-12]。抚顺矿务局曾利用工业加氢装置对抚顺页岩油汽柴油馏分进行加工生产成品油^[3]。Liuk 等^[7-8]研究了 Kukersite 页岩油的柴油、轻燃料油和重燃料油馏分加氢处理过程。于航等^[5]对抚顺和桦甸页岩油的柴油馏分进行加氢精制研究。Williams 等^[9]研究了反应压力对 Yorkshire 页岩油加氢脱硫和脱氮的影响。Landau 等对以色列全馏分页

岩油进行加氢精制研究,产物油脱硫率和脱氮率均超过 99%^[10-11],并对加氢精制产物油进行加氢裂化得到性质较好的汽柴油。由于页岩油中含有大量的氮化合物,全馏分或重馏分页岩油加氢精制的试验是在高压(10~20 MPa)条件下完成的^[10-11]。笔者利用 NiW/Al₂O₃ 商业催化剂,在中压(≤9 MPa)条件下对全馏分龙口页岩油加氢精制生产清洁燃油进行研究。分析页岩油中的 S、N 化合物的分布;考察温度、压力、液时空速和氢油比对加氢产物油的 S 含

收稿日期:2013-08-12

基金项目:泰山学者建设工程专项(ts20120518);中国石油大学(北京)基本科研基金项目(KYJJ2012-06-32);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2014CB744300)

作者简介:唐勋(1985-),男,博士,从事页岩油深加工工艺研究。E-mail:tianxiang124@126.com。

量、N 含量、密度、颜色和裂解程度的影响,并探讨全馏分龙口页岩油加氢精制的最优操作条件。

1 实验

1.1 原料油

实验用页岩油取自山东省龙福油页岩综合利用有限公司的页岩炼油厂。加氢实验所用页岩油经过蒸馏和过滤预处理,除去了其中的水分和灰分。

1.2 加氢精制反应器和实验

龙口页岩油加氢精制实验在微型固定床反应装置上进行,加氢精制催化剂装填量为 10 cm³ (0.375 ~ 0.85 mm)。加氢反应前,用 5% 的 CS₂-环己烷溶液在液时空速为 4 h⁻¹、压力为 4 MPa、温度为 360 ℃、氢油比(体积比)为 1 000 条件下,预硫化 NiW/AlO₂O₃ 催化剂 4 h。预硫化结束后,高活性催化剂在 0.1 h⁻¹、7 MPa、380 ℃、氢油比 1000 条件下用原料油钝化 12 h。待催化剂活性稳定后,进行取样分析。实验用催化剂为 NiW/AlO₂O₃ 工业用加氢精制催化剂,比表面积大于 140 m²/g,孔容大于 0.30

mL/g,其中 $w(\text{NiO}) > 2.7\%$, $w(\text{WO}_3) > 26\%$ 。

1.3 油品分析

采用紫外定硫仪 TCS-2000S 和发光定氮仪 REN-1000A 分析油品的硫含量和氮含量;按照 GB/T2540-1981 标准方法测定油品密度;依照 ASTM D-7169 方法测定油品模拟蒸馏曲线。

2 结果分析

2.1 原料油性质

龙口页岩油常温下是一种黑褐色的膏状化合物,初馏点为 165 ℃,汽油馏分较少,柴油馏分约 42%。龙口页岩油主要性质如表 1 所示。当馏出油质量分数分别为 0.5%、50%、80%、95% 和 100% 时,馏出温度分别为 165.2、370、557、468 和 628 ℃。由表 1 可知,原料油中氮含量很高,约 11 300 μg/g,远高于普通石油。全馏分龙口页岩油需要深度脱氮才能达到深加工的要求。同时页岩油中沥青质含量较低,胶质含量较高,这可以缓解加氢反应过程中结焦和催化剂的失活情况,有利于加氢精制反应进行。

表 1 龙口页岩油基本性质

Table 1 Basic properties of crude Longkou shale oil

密度(20 ℃) $\rho/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	饱和分/%	芳香分/%	胶质/%	沥青质/%	$w(\text{N})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$w(\text{S})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0.889	49.19	26.61	20.97	3.24	11 301	5 522

2.2 硫、氮元素分布

龙口页岩油 6 个馏分段 (<240 ℃、240 ~ 300 ℃、300 ~ 360 ℃、360 ~ 420 ℃、420 ~ 500 ℃ 和 >500 ℃) 中 S、N 元素分布如图 1 所示。结果表明,360 ~ 420 ℃ 馏分中硫氮含量最高,约占总硫和总氮的 28%,其中高沸点馏分中(>420 ℃)中包含约 40%

难度更大,需要更苛刻的操作条件,对催化剂的加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)能力要求较高。

2.3 反应条件对 HDS 和 HDN 的影响

在反应条件 0.5 h⁻¹、7 MPa 和氢油比 1 000 下,考察温度对硫氮转化速率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 看出,增加反应温度有利于 HDS 和 HDN,且加氢脱硫活性较加氢脱氮活性高。当反应温度为 340 ℃时,脱硫率为 85.3%,而脱氮率仅为 50.39%。在实验条件下页岩油的加氢脱硫较容易,当温度超过 380 ℃,脱硫率达到 93.97%。继续升高温度,HDS 速率增幅趋缓。与 HDS 相比,HDN 受温度影响更大。当温度从 340 ℃提高到 400 ℃,HDN 速率从 50.4% (5 606 μg/g 残余氮)快速升高到 99.8% (26 μg/g 残余氮)。当反应温度高于 400 ℃时,脱氮率的增幅减小,同时脱氮率超过了脱硫率。造成这种现象可能有两个原因:高反应温度促进大分子氮化合物裂解成容易加氢转化的小分子;并且裂化之后的氮化合物分子较低活性硫化物更容易脱除。当反应温度为 420 ℃时,HDS 和 HDN 转化率达到最高值(99.33% 和 99.94%)。但此时反应温度较苛刻,接近与一般重油

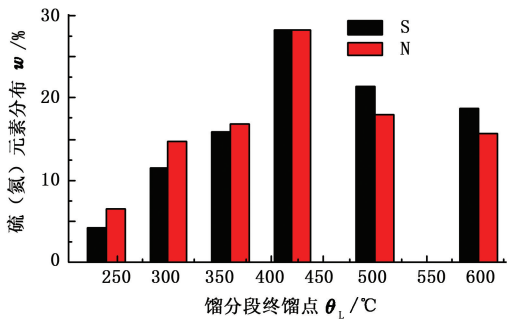


图 1 原料油中的硫(氮)元素分布

Fig. 1 Distribution of sulfur and nitrogen in feedstock

的硫和 33% 的氮。这部分硫氮化合物通常具有大分子结构,如烷基取代的二苯并噻吩类、喹啉类、苯并呋唑类和吡啶类等^[12-13],很难通过加氢精制被脱除。因此,相比其他油源,深加工全馏分龙口页岩油

加氢精制的极限值。因此,选择最优加氢精制条件时,要考虑降低反应温度。

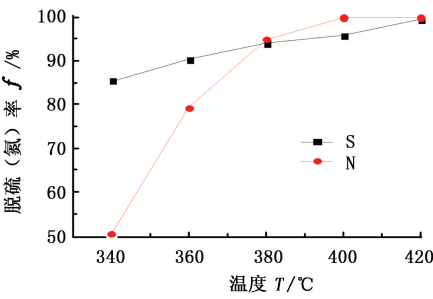


图 2 温度对 HDS 和 HDN 程度的影响

Fig.2 Effect of temperature on HDS and HDN degrees

在石油加工领域,加氢精制和加氢裂化联合工艺常常被建议用来处理将重油或渣油加工问题^[14-16]。这种工艺可以降低第一步加氢精制过程的反应条件,同时可以使原料油全部转化成汽油、柴油、煤油等轻质油品。该工艺也可用于龙口页岩油加氢处理过程。由于原料油中氮化物会引起加氢裂化催化剂中毒,且加氢裂化催化剂的效率受裂化原料中的氮含量影响较大,因此减少加氢精制产物油中的氮含量,有利于提高加氢裂化的效果^[12]。当反应温度达到 400 °C,加氢产物油的 N 含量为 26 μg/g,满足加氢裂化的要求(<0.05%)。因此龙口页岩油加氢精制的最佳反应温度为 400 °C。

图 3 为压力对 HDS 和 HDN 的影响。由图 3 可以看出,高压有利于加氢脱硫和脱氮,对 HDN 的影响尤为显著。当反应压力从 5 MPa 增加到 6 MPa,加氢产物油的氮含量从 2 499 μg/g 快速减少到 965 μg/g。当反应压力超过 6 MPa,产物油的氮含量递减趋势减缓。当压力达到 9 MPa 时,脱氮率达到最高,为 99.8% (氮含量为 129 μg/g)。结果表明氢气压力是影响页岩油 HDN 的重要条件。

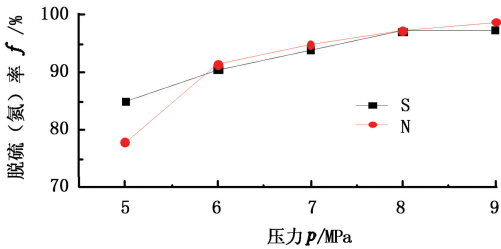


图 3 压力对 HDS 和 HDN 的影响

Fig.3 Effect of pressure on HDS and HDN degrees

当反应压力从 5 MPa 增加到 8 MPa,产物油中的硫含量脱除速率迅速增加(从 828 μg/g 减少到 153 μg/g)。当反应压力由 8 MPa 达到 9 MPa 时,硫

含量只降低了 9 μg/g。这表明,当反应压力超过 8 MPa 时,反应压力对 HDS 影响不大,硫含量的变化可以被忽略。综合考虑 HDS 和 HDN,合适的龙口页岩油加氢压力应为 9 MPa。

液时空速(v_{LHS})对 HDS 和 HDN 的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着液时空速增加,HDS 和 HDN 速率呈下降趋势,且液时空速对 HDN 影响较大。 v_{LHS} 从 0.2 h⁻¹升高到 2h⁻¹,脱氮率从 99.8%降低到 52.0%。与 HDN 过程相比,降低 v_{LHS} 对加氢产物油中硫含量影响较小。即当 v_{LHS} 为 2 h⁻¹时产物脱氮率为 93.4% (741 μg/g 残余硫),而当 v_{LHS} 为 0.5 h⁻¹时产物脱氮率只提高了 97.0% (332 μg/g 残余硫)。通过降低 v_{LHS} 可以使硫氮含量降低到痕量。比如当 v_{LHS} 为 0.2 h⁻¹时,产物中的硫氮含量分别为 47 和 21 μg/g。

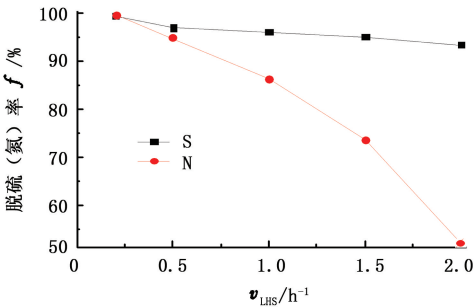


图 4 v_{LHS} 对 HDS 和 HDN 程度的影响

Fig.4 Effect of v_{LHS} on HDS and HDN) degrees

相比传统的石油资源,全馏分龙口页岩油加氢 HDN 难度更大,需要采用较低的 v_{LHS} 进行操作。同时页岩油加氢精制的 v_{LHS} 不能太低,以免降低加氢装置的产能。由实验结果可知, v_{LHS} 为 0.5 h⁻¹时,加氢产物油性质有很大改善,该条件与工业上重油加氢条件相当。

图 5 描述了氢油比对 HDS 和 HDN 程度的影响。

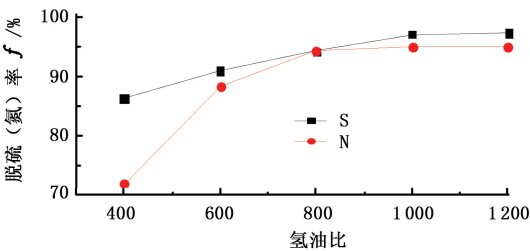


图 5 氢油比对 HDS 和 HDN 程度的影响

Fig.5 Effect of hydrogen-oil ratio on HDS and HDN degrees

结果表明,增加氢油比对 HDS 和 HDN 有利。与 HDS 相比,氢油比对 HDN 影响较大。当氢油比高于 1 000

时,氢油比对 HDS 和 HDN 的影响可以忽略。

2.4 反应条件对产物密度的影响

温度、压力、 v_{LHS} 和氢油比对加氢产物油密度的影响如表 2 所示。结果显示,降低 v_{LHS} 和增加反应温度、压力、氢油比都有利于降低产物油密度;反应温度由 340 ℃ 提高到 420 ℃, v_{LHS} 由 1.5 h⁻¹ 降低到 0.2 h⁻¹, 产物油密度均降低了约 0.04 g/cm³; 压力由 5 MPa 升高到 9 MPa, 密度仅降低了约 0.007 g/cm³;

而氢油比由 400 提高到 1 200, 密度降只低了约 0.013 g/cm³。这表明,相比压力和氢油比,改变温度和 v_{LHS} 对产物油的密度影响更大。结合表 2 和图 2~5 可知,产物油密度与硫氮脱除率成反比关系。这与 Landau 研究以色列页岩油加氢精制结果一致^[11]。这是因为页岩油加氢过程中的裂化反应主要与硫化化合物加氢裂解有关,而产物油中的轻组分主要来源于杂原子化合物的裂解碎片。

表 2 反应条件对加氢产物油密度的影响

Table 2 Effects of reaction conditions on product density

温度 <i>T</i> /℃	密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	压力 <i>p</i> /MPa	密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	v_{LHS}/h^{-1}	密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	氢油比	密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$
420	0.816	5	0.8377	1.5	0.8616	1 200	0.8289
400	0.8216	6	0.8361	1	0.8385	1 000	0.8308
380	0.8244	7	0.8323	0.5	0.8308	800	0.8326
360	0.8331	8	0.8304	0.3	0.8223	600	0.8372
340	0.8531	9	0.8302	0.2	0.8184	400	0.8453

2.5 反应温度和压力对产物油颜色的影响

图 6 为温度对产物油颜色的影响。随着反应温度的升高,产物油的颜色逐渐变浅。当温度达到 420 ℃ 时,原料油转化成透明的黄色液体,且放置三个月之后颜色无明显变化。当反应温度低于 400 ℃ 时,加氢产物油在室温下放置一段时间之后,都会发生颜色变深的现象。这说明,反应温度低于 400 ℃

时,反应产物中仍然含有不稳定的氮化合物和不饱和烯烃等。图 7 显示了压力对产物油颜色的影响(0.5 h⁻¹、380 ℃ 和氢油比 1 000)。当反应压力为 5~7 MPa 时,原料油由黑色变为橙黄色。当压力进一步增加到 8~9 MPa 时,产物油颜色变为浅黄色。结果表明,增加反应压力有利于提高加氢反应深度。

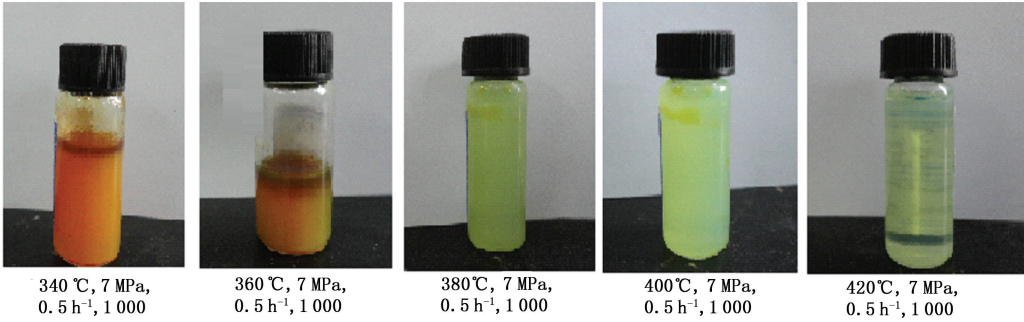


图 6 温度对加氢页岩油颜色的影响

Fig. 6 Effect of temperature on color of hydrotreated shale oil

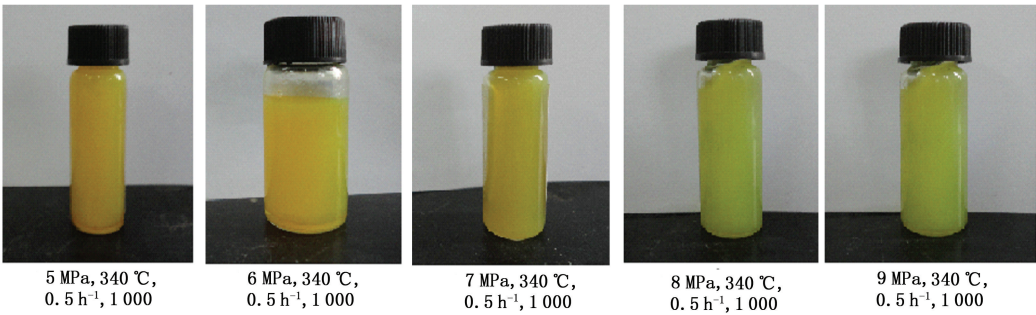


图 7 加氢压力对加氢页岩油颜色的影响

Fig. 7 Effect of pressure on color of hydrotreated shale oil

2.6 温度对裂解程度的影响

图 8 用原料油和产物油的模拟蒸馏曲线描述了温度对加氢裂解程度的影响。380 ℃时原料油的裂化程度较低,产物油蒸馏曲线相比原料油只有少许变化,其重油馏分的沸点降低了约 30 ℃。而当温度达到 420 ℃时,加氢过程中发生了大量的裂化反应。420 ℃产物油的初馏点从 165 ℃降低到 46 ℃,各个馏分的沸点降低了约 75 ℃。其汽油和柴油含量分别提升到 15% 和 55%。

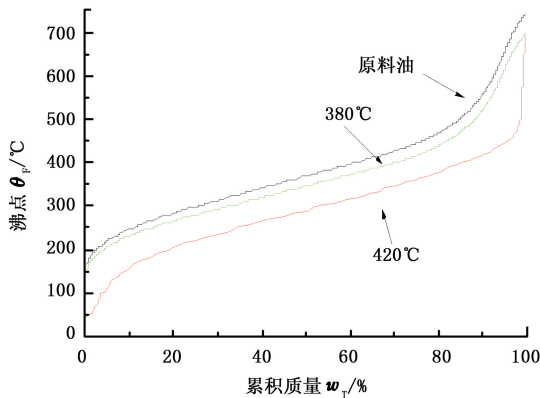


图 8 温度对产物蒸馏曲线的影响

Fig. 8 Effect of temperature on distillation curves of products

2.7 深度加氢处理最优操作条件

综合分析温度、压力、 v_{LHS} 和氢油比对全馏分龙口页岩油 HDS、HDN、密度和裂解程度的影响。全馏分页岩油通过一步加氢精制处理很难全部转化成清洁汽柴油。在石油加工领域,加氢精制和加氢裂化联合工艺常常被用来解决重油深加工的问题。该工艺也可以用于龙口页岩油加氢处理,是一条可行的工艺路线。在 400 ℃ (0.5 h^{-1} 、7 MPa、氢油比 1 000) 条件下,加氢产物中的氮含量降低到 $26\text{ }\mu\text{g/g}$,硫含量为 $233\text{ }\mu\text{g/g}$,可用作进一步加氢裂化的原料油。同时增大反应压力有利于抑制加氢过程中的结焦情况,并延长催化剂使用周期。所以全馏分龙口页岩油加氢精制的最优反应条件是温度 400 ℃、液时空速 0.5 h^{-1} 、压力 9 MPa、氢油比 1 000。

3 结 论

(1) 在龙口页岩油中氮含量 ($11\,300\text{ }\mu\text{g/g}$) 远高于常规石油、且其重油馏分 ($>420\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中含有约 33% 的总氮和 40% 的总硫。这部分高沸点的硫氮化合物在加氢精制过程中脱除难度较大,特别是高沸点的氮化合物。因此全馏分龙口页岩油加氢过程的关

键因素是 HDS 和 HDN。需要将加氢产物油中的 S、N 含量降低到 0.05% 以下。

(2) 增加反应温度、压力、氢油比和停留时间有利于 HDS 和 HDN 反应的进行。龙口页岩油在 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上加氢脱硫较脱氮容易。在实验条件下,脱硫率在 84.9% ~ 99.6%,脱氮率在 50.3% ~ 99.9%。相比压力和氢油比,反应温度和 v_{LHS} 对 HDS 的影响更大。

(3) 在加氢精制过程中,温度和 v_{LHS} 对 HDN 有较大的影响。与 HDS 反应不同,页岩油中氮化物的转化过程受反应压力限制较大,增加压力有利于提高龙口页岩油的 HDN 效率。

(4) 全馏分龙口页岩油加氢处理工艺应结合加氢精制和加氢裂化工艺。为了生产适合进一步加氢裂化的原料油,龙口页岩油加氢精制的最优反应条件是温度 400 ℃、液时空速 0.5 h^{-1} 、压力 9 MPa、氢油比 1 000。

(5) 加氢精制的产物油密度与脱硫率和脱氮率成反比关系。380 ℃条件下,原料油裂化程度较低。当温度达到 420 ℃时,原料裂解程度快速增加。当反应温度超过 400 ℃时,产物油性质稳定性较好。

参考文献:

[1] 李术元,唐勋,何继来,等. 世界油页岩开发利用的近况:并记 2012 年国外两次油页岩国际会议[J]. 中外能源,2013,18(1):3-11.
LI Shu-yuan, TANG Xun, HE Ji-lia, et al. Global oil shale development and utilization today: two oil shale symposiums held in 2012 [J]. Sino-Global Energy, 2013, 18 (1):3-11.
[2] 刘招君,董清水,叶松青,等. 中国油页岩资源现状[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2006,36(6):869-876.
LIU Zhao-jun, DONG Qing-shui, YE Song-qing, et al. The situation of oil shale resources in China [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2006, 36 (6):869-876.
[3] QIAN Jia-lin, YIN Liang, LI Shu-yuan, et al. Oil shale-petroleum alternative [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2010.
[4] YU Hang, LI Shu-yuan, JIN Guang-zhou. Hydrodesulfurization and hydronitrogenation of diesel distillate from Fushun shale oil [J]. Oil Shale, 2010, 27(2):126-134.

- 22:100-103.
- [11] 于海莲, 齐邦峰, 王璐璐. 醇解型柴油降凝剂的合成及其应用[J]. 石油学报:石油加工, 2006,22:91-96.
YU Hai-lian, QI Bang-feng, WANG Lu-lu. Synthesis of alcohol ysis depressant and its application for diesel fuel [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006,22:91-96.
- [12] 朱俊杰, 王志遵, 李常青. 改性聚丙烯酸高级酯的合成及降凝效果的考察[J]. 燃料化学学报, 2002,30:328-331.
ZHU Jun-jie, WANG Zhi-zun, LI Chang-qing. Synthesis and evaluation of mpae as pour point depressant for diesels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002,30:328-331.
- [13] 王艺峰, 陈正国, 程时远. 聚苯乙烯与溶剂体系相容性的计算机模拟[J]. 胶体与聚合物, 2000,18:24-29.
WANG Yi-feng, CHEN Zheng-guo, CHENG Shi-yuan. Computer simulation of miscibility of polystyrene and solvents system[J]. Chinese Journal of Colloid & Poly-
- mer, 2000,18:24-29.
- [14] 权忠舆. 原油改性处理的管道输送工艺[J]. 油气储运, 1996,15:1-6.
QUAN Zhong-yu. On modified crude oil pipeline transportation process[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 1996,15:1-6.
- [15] 李克华. 降凝剂及其降凝机理[J]. 石油与天然气化工, 1993,22(1):44-49.
LI Ke-hua. Pour-point depressant and its depression mechanism[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1993,22(1):44-49.
- [16] 杨智勇, 王一平, 周丹, 等. EVA型柴油低温流动性能改进剂的研制. 化学工业与工程, 2004,21(5):347-350.
YANG Zhi-yong, WANG Yi-ping, ZHOU Dan, et al. Development of EVA low temperature flow improver for diesel fuel [J]. Chemical Industry and Engineering, 2004,21(5):347-350.

(编辑 刘为清)

(上接第139页)

- [5] 于航, 李术元, 靳广州, 等. 桦甸页岩油柴油馏分加氢精制生产清洁燃料油的研究[J]. 燃料化学学报, 2010,38(3):297-301.
YU Hang, LI Shu-yuan, JIN Guang-zhou, et al. Hydro-treating of the diesel distillate from Huadian shale oil for production of clean fuel [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010,38(3):297-301.
- [6] SUGIMOTO Y, NARANGEREL J. Deep hydrotreatment of middle distillates obtained by pyrolysis of oil shale and oil sands bitumen [J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2010,53(2):101-104.
- [7] LUIK H, LINDARU E, VINK N, et al. Upgrading of estonian shale oil distillation fractions(1): hydrogenation of the 'diesel fraction' [J]. Oil Shale, 1999,16(2):141-148.
- [8] LUIK H, VINK N, LINDARU E, et al. Upgrading of estonian shale oil distillation fractions(5): hydrogenation of heavy mazute [J]. Oil Shale, 2000,17(1):25-30.
- [9] WILLIAMS P T, CHISHTI H M. Reaction of nitrogen and sulphur compounds during catalytic hydrotreatment of shale oil [J]. Fuel, 2001,80(7):957-963.
- [10] LANDAU M V, HERSKOWITZ M, GIVONI D, et al. Medium severity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil(II): testing of novel catalyst systems in a trickle bed reactor [J]. Fuel, 1998,77(1/2):3-13.
- [11] LANDAU M V, HERSKOWITZ M, GIVONI D, et al. Medium severity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil(III): hydrocracking of hydrotreated shale oil and its atmospheric residue for full conversion to motor fuels [J]. Fuel, 1998,77(14):1589-1597.
- [12] TONG Jian-hui, LIU Jian-guo, HAN Xiang-xin, et al. Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Fuel, 2013,104:365-371.
- [13] LANDAU M V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils [J]. Catalysis Today, 1997,36:393-429.
- [14] 姚春雷, 全辉, 张忠清. 中、低温煤焦油加氢生产清洁燃料油技术[J]. 化工进展, 2013,32(3):501-507.
YAO Chun-lei, QUAN Hui, ZHANG Zhong-qing. Hydrogenation of medium and low temperature coal tars for production of clean fuel oil [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013,32(3):501-507.
- [15] 方向晨. 国内外渣油加氢处理技术发展现状及分析[J]. 化工进展, 2011,30(1):95-104.
FANG Xiang-chen. Development of residuum hydroprocessing technologies [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011,30(1):95-104.
- [16] TIWARI R, RANA B S, KUMAR R, et al. Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures [J]. Catalysis Communications, 2011,12:559-562.

(编辑 刘为清)