

# 催化剂级配技术在300万t/a柴油加氢裂化增产化工原料装置中的应用

童军\*,李霄涵,何亮,占亮,李汶键

(中国石油四川石化有限责任公司,四川成都611930)

**摘要:**为了提高产品质量、降低柴汽比、增产化工原料,将350万t/a柴油加氢精制装置改造为300万t/a柴油加氢裂化装置,采用A公司HDS催化剂体相催化剂及加氢裂化催化剂级配来实现柴油加氢超深度脱硫时增产化工原料,装置改造中反应系统改动较少,主要集中在分馏部分。标定数据表明,加工直馏柴油工况,反应压力7.35 MPa,催化剂床层平均温度为340.2℃,重石脑油硫含量0.1 μg/g,氮含量0.3 μg/g,重石脑油收率达到17.82%,喷气燃料冰点为-55.9℃,烟点为28.5 mm,精制柴油硫含量5.5 μg/g,多环芳烃0.8%,达到国VI柴油标准。在多掺炼20%催化柴油工况,床层平均温度提高11℃,重石脑油收率达到12.98%,重石脑油质量可满足重整料要求,精制柴油达到国VI柴油标准。

**关键词:**加氢裂化;催化剂级配;体相催化剂;国VI柴油

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)11-0193-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.042

## Application of catalyst gradation technology in 3 million t/a diesel hydrocracking unit for increasing yield of chemical feedstocks

TONG Jun\*, LI Xiao-han, HE Liang, ZHAN Liang, LI Wen-jian

(PetroChina Sichuan Petrochemical Company Limited, Chengdu 611930, China)

**Abstract:** In order to improve the quality of products, reduce the yield ratio of diesel to gasoline and increase the production of chemical feedstock, a 3.5 million t/a diesel hydrorefining unit is renovated into a 3.0 million t/a diesel hydrocracking unit. The target to increase the yield of chemical feedstocks in ultra-deep desulfurization of diesel hydrogenation is achieved through gradation between bulk hydrorefining catalyst and the hydrocracking catalyst. There are few changes for the reaction system in the renovation, which focuses mainly on the fractionation section. The industrial calibration results show that as it is processing straight distillation diesel fuel, the reaction pressure remains at 7.35 MPa, the temperature of the catalyst bed is averaged at 340.2℃, the sulfur and nitrogen contents in heavy naphtha are 0.1 μg·g<sup>-1</sup> and 0.3 μg·g<sup>-1</sup>, respectively, the yield of heavy naphtha reaches 17.82%, jet fuel has a freezing point of -55.9℃ and a smoke point of 28.5 mm. The refined diesel oil contains 5.5 μg·g<sup>-1</sup> of sulfur and 0.8% of polycyclic aromatic hydrocarbon, which meets China's national standard VI for diesel. Although 20% of catalytic diesel is blended, the temperature of the catalyst bed is averaged at 11℃, and the yield of heavy naphtha reaches 12.98%. The quality of heavy naphtha can meet the requirements of reforming feedstock, and the refined diesel can meet China's national standard VI.

**Key words:** hydrocracking; catalyst grading; bulk catalyst; chemical feedstock; diesel for China's national standard VI

随着环保法规的日益严格,清洁燃料生产技术成为重要工业过程,柴油加氢脱硫技术是实现生产低硫柴油的廉价选择<sup>[1]</sup>。然而随着我国消费升级逐步深入,油品需求增长速度明显低于化工需求增长,尽管发改委有柴油指导价,但淡季柴油销售依然非常困难。国家海关总署统计数据可以发现,2016年及2017年,我国成品油出现了净出口,而化工原料如低碳烯烃及PX则处于大量净进口,当量进口更高,有必要调整炼厂产品结构,降低柴汽比,增产化工原料,适应市场需求,实现企业效益最大化<sup>[2]</sup>。为此中国石油四川石化有限责任公司将350万t/a柴油加氢精制装置升级为增产化工原料的300万t/a

柴油加氢裂化装置。升级后主要增产可用于下游催化重整、蒸汽裂解等装置的化工原料。

本次升级反应系统改造余地小,存在一系列的瓶颈问题:由于中低压装置在掺炼催化柴油达到国VI标准普遍存在运转周期问题,本次改造需要置换部分裂化催化剂,使得总精制体积缩小,保证产品质量合格成为一大难点。加氢裂化氢耗大幅高于柴油精制,如果采用芳烃饱和深度更高的精制方案,新氢压缩机、循环氢压缩机、高分等设备存在瓶颈;单反应器操作问题,常规加氢裂化普遍设置2台反应器,6~8个床层,以保持运转的灵活性和安全性,本装置为单反应器2个床层,大大增加了加氢裂化模式

收稿日期:2019-01-22;修回日期:2019-08-31

作者简介:童军(1987-),男,本科,工程师,从事加氢裂化生产工作,通讯联系人,495714535@qq.com。

下的操作难度。为解决这些问题,采用了催化剂级配技术,以保证较高的脱硫活性和适中的芳烃饱和性能,保证裂化反应区和精制床层出口温度匹配。经过多方比选,采用 A 公司催化剂进行级配并主要对分馏系统进行改造升级,改造后产品为干气、低分气和液化气、轻石脑油、重石脑油、精制柴油,其中重石脑油可以作为重整原料生产 PX 化工产品。装置于 2018 年 4 月开始停工检修,7 月开车成功。由于柴油加氢装置是我国炼厂中最多加氢装置,该技术的顺利实施,对于目前国内炼油企业实现化工转型具有明显借鉴意义。

## 1 催化剂级配与装填

催化剂装填情况见表 1。

表 1 催化剂装填情况

项目	第一周期	第二周期
第一床层	FZC-102B	KG 55
	FZC-103	KF 542-9R
	FH-UDS	KF 542-5R
		KF 851-3Q
		KF 868-1.3Q
		KF 880-1.3Q
第二床层	FH-UDS	KF 851-3Q
		KF 880-1.3Q
		Nebula 20-1.5Q
		KC 2175-2E
		KF 880-1.3Q
		KF 851-3Q

第一周期运行末期,反应器一床层压降高达 0.8 MPa,迫使装置停工,对反应器顶部保护剂进行撇头,第二周期保护剂采用级配装填。采用 A 公司的保护剂 KG 55、KF 542-9R、KF 542-5R,精制剂 KF 851-3Q 和 KF 868-1.3Q 的空隙率逐渐降低,目的是防止保护剂和主剂的交界区因空隙率降低过快导致原料油在此积累,造成局部结焦严重从而引起床层压降增加;保护剂则沿装填顺序活性逐级增加,避免因最早接触原料油的保护剂活性过高、脱除杂质过快、沉积杂质过多而引起床层压降增加过快<sup>[3]</sup>。第二周期催化剂装填质量相比第一周期增加了 15.6%。

## 2 标定结果及讨论

改造后柴油加氢裂化装置设计为 2 种工况,分

别为加工直馏柴油多产喷气燃料工况和掺炼催化柴油多产重石脑油工况。为了考察装置改造后催化剂的性能、产品质量、物料平衡和装置能耗,于 2018 年 10 月先后进行了 2 种工况的标定

### 2.1 原料性质分析

标定原料性质如表 2 所示。

表 2 原料性质

项目	第一周期		第二周期			
	滤后原料		滤后原料 1		滤后原料 2	
	设计值	标定值	设计值 1	标定值 1	设计值 2	标定值 2
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	855.6	845.4	839	821.5	856.6	838.1
初馏点/℃	154	174.4	231	153.3	181	169.3
10%	235	214	239	203.2	235	208.7
20%	248	229.8	246	217.9	245	222.8
50%	274	264.9	275	252.3	274	258.7
90%	342	327.6	337	333.1	337	337.7
95%	355	340.9	356	356.6	355	360.1
硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	4937	1514	3000	2356.6	2540	2250
氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	266	200	121	106.6	397	210
十六烷指数	46	47	54	53.7	46	48
BMC1 值		35.6		28.2		32.3

由表 2 可知,第一周期原料中的硫、氮含量较低,馏程偏轻,但是密度偏高,说明原料中包含的芳烃组成较多,更难以转化。第二周期直馏柴油工况原料中的硫、氮含量,原料油密度都低于设计值,其中原料中<235℃喷气燃料组分占 30%,加工催化柴油工况原料中掺炼催化柴油的比例为 20%,原料中的硫、氮含量,原料油密度也都低于设计值,原料 95%点温度、十六烷指数高于设计值。总体来看,原料性质优于设计值,降低了操作难度。此外直馏柴油 BMC1 值为 28.2,接近于文献值<sup>[2,4]</sup>,这为加氢裂化未转化柴油作蒸汽裂解料提供了基础。

### 2.2 主要操作条件分析

标定期间的主要操作参数见表 3。

表 3 不同工况下主要操作数据

项目	第一周期	第二周期	
	标定值	标定值 1	标定值 2
装置处理量/(t·h <sup>-1</sup> )	417	297	357
生产负荷/%	100	83.2	100
一床入口温度/℃	340.5	331.6	333
一床温升/℃	23.5	7.4	17

续表

项目	第一周期	第二周期	
	标定值	标定值 1	标定值 2
二床入口温度/℃	359.6	335.1	348.5
二床出口温度/℃	369.3	355.1	373.5
二床温升/℃	9.7	20	25
平均温度/℃	358.4	340.2	351.2
氢油体积比	410	472.4	412
体积空速/h <sup>-1</sup>	1.91	1.35	1.63
冷高分压力/MPa	7.35	7.35	7.35

从表3可以看出,第一周期第一床层温升较高,第二床层反应温升较低,主要因为第一周期采用单剂操作,进料中 $\pi$ 电子更多的多环芳烃及其S、N衍生物动力学上更容易反应,使得在一床层发生大量的芳烃饱和反应,从而达到更高的温升。第二周期根据反应流动中需要的主要化学反应进行了级配设计,并通过降低一床入口温度,使得整体温升匹配更合理,标定1工况反应器第一床层温升比标定2工况低9.6℃,反应器第二床层温升比标定2工况低5.0℃。由于催化柴油不饱和烯烃和芳烃含量高<sup>[5]</sup>,精制放热大,温升高,氢耗高。原料氮含量高,裂化催化剂有效活性降低,因此达到相同转化率需要提高裂化反应温度<sup>[6]</sup>。此外第二周期反应温度更低也同处理量降低有关系。

高加氢活性的Nebula体相催化剂氢耗高和制造成本高,为了寻求在超深度脱硫活性、装置氢耗及催化剂费用3方面的平衡点,采用Mo-Co型Nebula催化剂和Mo-Ni型KF-868及Mo-Ni型KF-880等催化剂组合使用,使催化剂系统的加氢脱氮、抗积炭和芳烃饱和性能获得平衡,实现超低硫柴油生产,氢耗不会显著增加<sup>[7-8]</sup>。Nebula 20是最新一代、活性最高的体相催化剂,在脱硫、脱氮和芳烃饱和方面具有一定优势,可实现高空速条件下柴油超深度脱硫,也是保证柴油成功升级的关键。

### 2.3 主要产品收率分析

产品物料平衡如表4所示。

表4 物料平衡 %

项目	第一周期	第二周期	
	标定值	标定值 1	标定值 2
入方	100.63	101.19	101.42
罐区/直馏柴油	80.58	100.00	79.62
渣油加氢柴油	6.00	0	0

催化柴油	13.42	0	20.38
氢气	0.63	1.19	1.42
出方	100.63	101.19	101.42
干气	0.52	0.57	0.56
低分气	0.10	0.93	0.94
液化气	0	2.85	2.05
轻石脑油	0	2.60	1.78
重石脑油	1.33	17.82	12.98
柴油	98.18	76.41	83.10
损失	0.50	0.01	0.01

注:第二周期生产的喷气燃料由喷气燃料气提塔切割,最终并入柴油产品中,合并柴油中计算收率。

从表4可以看出,第一周期气体收率0.62%,氢耗0.63%,第二周期标定1氢耗值为1.19%,相对于柴油HDS模式明显增加,掺入催化柴油后氢耗进一步增加为1.42%。总体来看,第二周期氢耗值明显低于常规加氢裂化2.0%~2.5%的水平,这不仅同本装置条件下转化率较低有关,也同原料密度较低、氢含量较高有关。

标定1工况重石脑油收率比标定2工况高4.84%,一方面由于标定1重石脑油馏程控制比标定2馏程宽,另一方面,标定1原料中包含3%重石脑油。实际上设计掺炼催化柴油工况多产重石脑油,由于裂化剂出口表面温度存在热点,反应深度控制较低,所以标定二重石脑油收率未达到设计要求。

### 2.4 主要产品性质分析

主要产品性质如表5~表7所示。

表5 石脑油产品性质

项目	第一周期		第二周期			
	设计值	标定值	设计值 1	标定值 1	设计值 2	标定值 2
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	725.8	756.1	732	735.3	745	747.2
初馏点/℃	51	59.6	75	59.2	69	64.9
10%	96	95.7	94	84.5	92	86.2
50%	135	124.8	120	108.8	118	108.5
90%	168	147	141	147	151	141.9
终馏点/℃	178	163.4	143	169.9	162	170.5
硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	5	3.7	≤0.5	0.1	≤0.5	0.1
氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )			≤0.5	0.3	≤0.5	0.2
烷烃质量分数/%			29.8	40.54	34.64	35.71
环烷烃质量分数/%			5.8	48.23	6.66	49.66
芳烃质量分数/%			17.1	33.96	10.76	39.34
芳烃潜含量质量分数/%			29.8	56	34.64	61

表 6 喷气燃料产品性质

项目	设计值 1	标定值 1	标定值 2
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	791	785.6	791.8
初馏点/℃	178	140.4	152.8
10%	188	161.3	168.2
50%	212	194.3	183.5
90%	230	213.1	204.5
终馏点/℃	235	227.6	221.1
硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤4	4.2	1.5
氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤1	1.2	2
烟点/mm	≥24.5	28.5	25
冰点/℃	≤-51	-55.9	-58

表 7 精制柴油产品性质

项目	第一周期		第二周期			
	设计值	标定值	设计值 1	标定值 1	设计值 2	标定值 2
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	840.2	836.8	0.837	0.805	0.828	0.821
初馏点/℃	185	183.8	267	164.3	196	170
10%	232	220.3	274	195.8	213	198.8
50%	273	265.4	297	240.4	259	245.2
90%	341	330	342	322.2	322	324.6
95%	360	345.5	356	347.5	335	348.2
硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	40	18	≤8	5.5	≤8	3
氮含量/(μg·g <sup>-1</sup> )			≤2	1.2	≤2	3.5
多环芳烃质量 分数/%			<7	0.8	<6	0.5
闪点/℃	72.5			58.5		69.5
十六烷指数	52.6	≥66	57	≥52.7	52	
BMCI 值	31.3			19.4		29.4

从表 5 可知,第一周期重石脑油硫含量达到 3.7 μg/g,明显高于第二周期,这主要因为采用单一精制催化剂脱硫效果较差,难以实现生产低硫石脑油产品,其次转化率过低,石脑油产量少,汽提塔脱硫化氢效果较差。第二周期标定 1 与标定 2 工况重石脑油硫含量<0.5 μg/g,氮含量<0.5 μg/g,满足重整进料要求,标定 1 工况重石脑油芳潜 56%,标定 2 工况重石脑油芳潜 61%,高于设计值,明显优于一般加氢裂化装置运行结果,这表明本装置条件下具有高断侧链选择性。从表 6 可以看出,标定 1 喷气燃料冰点<-47℃,烟点≥25 mm,满足 3 号喷气燃料

要求,由于本装置喷气燃料未获得航鉴委认证,标定时喷气燃料并入至柴油产品组分中。从表 7 可以看出,第一周期柴油硫含量较高,但仍然符合当时国 IV 柴油要求,第二周期标定 1 工况精制柴油硫含量为 5.5 μg/g,氮含量为 1.2 μg/g,多环芳烃为 0.8%,均优于设计值,达到国 VI 柴油标准。标定 1 工况精制柴油十六烷指数远低于设计值,是由于设计精制柴油中不包括 260℃ 以上的喷气燃料组分,然而标定时喷气燃料并入至柴油产品组分中,导致柴油产品中<260℃ 组分占 62.7%,但由于喷气燃料馏分较轻、含有较多的环烷烃和芳烃,十六烷值低(约 40)对柴油质量有影响<sup>[9]</sup>。标定 2 工况精制柴油硫含量为 3.0 μg/g,多环芳烃为 0.5%,均优于设计值,达到国 VI 柴油要求。标定 1 发现,不掺炼催化柴油,可得到 BMCI 值 19.4 的蒸汽裂解原料,通过分馏调整,完全可以达到 BMCI 值低于 16.0 的重质裂解原料要求<sup>[2]</sup>,预期化工料(重石脑+柴油)总收率可以超过 50%,极大地提升化工和炼油模式切换的灵活性。

## 2.5 能耗分析

装置加工能耗如表 8 所示。

表 8 装置标定能耗

项目	第一周期		第二周期			
	标定值		标定值 1		标定值 2	
	能耗/ (kg·t <sup>-1</sup> )	百分 比/%	能耗 1/ (kg·t <sup>-1</sup> )	百分 比 1/%	能耗 2/ (kg·t <sup>-1</sup> )	百分 比 2/%
天然气	3.69	43.36	6.18	33.42	5.56	34.97
循环水	0.14	1.65	0.25	1.35	0.21	1.32
脱盐水	0.04	0.47	0.16	0.87	0.13	0.82
除氧水	0.38	4.47	0.11	0.59	0.20	1.26
电	3.50	41.13	4.64	25.09	4.95	31.13
4.0 MPa 蒸汽	5.94	69.80	8.57	46.35	7.09	44.59
1.2 MPa 蒸汽	-5.13	-60.28	-1.28	-6.92	-2.13	-13.40
0.4 MPa 蒸汽	-0.15	-1.76	-0.28	-1.51	-0.23	-1.45
0.7 MPa 氮气	0.04	0.47	0.06	0.32	0.05	0.31
仪表风	0.06	0.71	0.08	0.43	0.07	0.44
生产负荷/%	100		83.2		100	
装置单位能耗/ (kg·t <sup>-1</sup> )	8.51		18.49		15.9	

从表 8 可以看出,装置升级改造后,能耗由改造前设计能耗 8.04 kg/t 提高至 15.90 kg/t。主要原因在于第二周期中生产了更多的石脑油、液化气等

轻组分,增加了分离能耗,新增机泵、空冷器、水冷器导致水电能耗升高。上周期生产负荷高,分馏系统换热生产的1.2 MPa蒸汽量多,能耗明显降低。本周周期4.0 MPa蒸汽能耗最高,然后是天然气能耗与电能,标定2能耗比标定1低2.59 kg/t,除了生产负荷因素,还因为催化柴油反应热更大,出入口温差提高约16℃,使得换热更多。然而,标定2电能高于标定1,主要是由于标定2工况氢耗较高,需要2台新氢压缩机同时运行。此外第二周期新氢纯度较低,循环氢中的甲烷体积分数高达5%,装置需要排废氢,增加了压缩机能耗,通过降低氢油比可以减少循环氢压缩机蒸汽用量,同时降低加热炉热负荷、燃料消耗以及空冷器电耗,因此,需要在节能降耗与安全生产之间寻找一个最佳的氢油比契合值<sup>[10]</sup>。

### 3 总结

通过采用催化剂级配技术,可以实现将单反应器双床层的常规中低压力等级低氢油比的柴油HDS装置升级为增产化工原料的加氢裂化装置。化工料收率可以增加17%以上,通过原料及分馏进一步优化可以得到50%以上的化工料。

催化剂级配技术中主要采用了保护剂孔隙率和活性级配、加氢脱硫精制剂和加氢饱和精制剂的级配、体相剂活性位数量和饱和和选择性的匹配、裂化剂活性和精制出口温度的匹配,实现了产品质量要求更高的目标。其中石脑油满足催化重整要求,喷气燃料满足3#喷气燃料要求,柴油可以满足国VI柴油

要求。

从装置标定数据来看,改造后氢耗明显增加,但仍然明显低于常规加氢裂化装置,突破了体相催化剂氢耗高的传统认识。单反应器中两床层温度匹配合理,可以长周期操作。加工能耗增加,需要在优质产品收率和加工成本中进一步平衡。

### 参考文献

- [1] 李书亮.生产低硫柴油的加氢催化剂[J].石油化工高等学校学报,2002,15(4):44-47.
- [2] Mao Yichao, Nie Hong, Li Mingfeng, et al. Development and application of hydrocracking catalyst RHC-1/RHC-5 for maximum high quality chemical raw materials yield [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2018, (2):41-47.
- [3] 李大东.加氢处理与工艺工程[M].北京:中石化出版社,2004:440-450.
- [4] 毛以朝,聂红,董建伟,等.提高尾油质量加氢裂化催化剂RHC-1的研制与开发[C].中国石油学会第六届石油炼制学术年会论文集,2010:276-279.
- [5] 尹双良.加氢裂化装置掺炼催化柴油可行性分析[J].应用化工,2010,39(4):602-608.
- [6] 徐春明,杨朝合.石油炼制与工程[M].北京:石油工业出版社,2009:411-415.
- [7] 方向晨,郭蓉,刘继华,等.生产超低硫柴油的加氢脱硫催化剂级配技术[J].化学反应工程与工艺,2014,30(5):432-439.
- [8] 张宝香,关明华.国内外加氢裂化预处理催化剂的研究进展[J].当代化工,2012,41(3):288-291.
- [9] 曾榕辉,祁兴维.操作条件对加氢裂化柴油产品质量影响的考察[J].石油炼制与化工,2002,33(6):27-32.
- [10] 方向晨,张英.加氢裂化装置用能分析及节能途径探讨[J].化工进展,2008,27(1):151-156. ■
- [11] Ozone Science & Engineering, 2013, 35(2):101-108.
- [12] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2014, 44(23):2577-2641.
- [13] Pera-Titus M, GarcíA-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 47(4):219-256.
- [14] 曾泽泉.超重力强化臭氧高级氧化技术处理模拟苯酚废水的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [15] Zhao Z, Zhang X, Li G, et al. Mass transfer characteristics in a rotor-stator reactor [J]. Chemical Engineering & Technology, 2017, 40(6):1078-1083.
- [16] Zhao Z, Wang J, Sun B, et al. Mass transfer study of water deoxygenation in a rotor-stator reactor based on principal component regression method [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018, 132:677-685.
- [17] 魏清.RPB强化臭氧高级氧化技术处理模拟焦化废水的研究[D].北京:北京化工大学,2015. ■

(上接第192页)

- [3] 王红杰,朱海霖,郭玉海,等.PTFE中空纤维膜用于浸没式真空膜蒸馏脱盐的研究[J].膜科学与技术,2013,33(5):54-58.
- [4] 艾恒雨,孟棒棒,李娜,等.我国垃圾渗滤液膜浓缩液处理现状与污染控制建议[J].环境工程技术学报,2016,6(6):553-558.
- [5] 李俊,何长明,刘晓晶,等.活性炭去除零排放反渗透水中COD的应用研究[J].应用化工,2017,46(12):2392-2394.
- [6] Babatsouli P, Palogos I, Michalodimitraki E, et al. Evaluation of a MBR pilot treating industrial wastewater with a high COD/N ratio [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 90(1):26-33.
- [7] Arowo M, Zhao Z, Li G, et al. Ozonation of o-phenylenediamine in the presence of hydrogen peroxide by high-gravity technology [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, (3):601-607.
- [8] Zeng Z, Zou H, Li X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(229):404-411.
- [9] Zeng Z Q, Wang J F, Li Z H, et al. The advanced oxidation process of phenol solution by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a Rotating Packed Bed [J].