

# 体相催化剂级配技术中催化剂装填研究

李娟,徐学军\*,王海涛,王继锋

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院,辽宁大连116045)

**摘要:**在小型加氢反应装置上进行了体相催化剂级配装填技术的研究,结果表明,原料油中二次加工油质量掺炼比从38%提高到70%,体相催化剂体积装填比例从25%提高到43%,可以加工生产超低硫柴油产品。当反应器氢气压力为6.4 MPa时,体相催化剂装填在反应器中部的超深度加氢脱硫活性好于其装填在反应器下部,氢气压力为9.2 MPa时,体相催化剂装填在反应器下部的超深度加氢脱硫活性好于其装填在反应器中部。工业应用结果表明,根据研究结果进行体相催化剂装填,体相催化剂级配技术在装置能力和炼油厂生产目的限制下发挥最大性能,可长期稳定生产超低硫柴油产品。

**关键词:**体相催化剂;级配技术;超深度加氢脱硫;装填比例;装填位置

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)04-0205-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.043

## Study on loading of catalyst in bulk catalyst grading technology

Li Juan, XU Xue-jun\*, WANG Hai-tao, WANG Ji-feng

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

**Abstract:** Study on the grading and loading technology for bulk catalysts is carried out on a small hydrogenation reactor. It is found that the volume loading ratio of bulk catalyst can be increased from 25% to 43%, and ultra-low sulfur-containing diesel can be produced while the blending ratio of secondary processing oil in the raw oil is raised from 38% to 70%. As hydrogen pressure in the reactor is 6.4 MPa, ultra-deep hydrodesulfurization activity of the bulk catalyst loaded in the middle of the reactor is better than that of the bulk catalyst loaded at the bottom of the reactor. As the hydrogen pressure in the reactor is 9.2 MPa, a reverse effect is observed at two loading positions. It is shown from industrial applications results that the bulk catalyst grading technology can give full play to the maximum performance under the limitation of unit capacity and refinery production purpose if bulk catalyst is loaded according to the study results, and ultra-low sulfur-containing diesel can be produced stably for a long term.

**Key words:** bulk catalyst; grading technology; ultra-deep HDS; loading ratio; loading position

随着原油日益趋于劣质化,更多的重质馏分油需要被尽可能地深度加工,也意味着需要加氢精制的二次加工柴油(催化柴油及焦化柴油)的比例在不断增加。同时,世界各国油品质量标准不断地升级,2019年1月,全国开始执行更加严苛的国VI车用柴油标准。炼油企业在生产过程中若采用提高反应温度、降低装置处理量和原料苛刻度等方法满足质量升级要求,势必会增加装置的运行成本,缩短装置的运行周期。为了降低产品质量升级的成本,炼厂通常选择使用新一代高活性加氢催化剂。体相催化剂是目前活性最高的加氢催化剂之一,活性金属质量分数达到70%以上。Albemarle和ExxonMobil公司联合开发了Nebula系列催化剂<sup>[1]</sup>,获得的经济效益远远大于使用催化剂的成本增加。为了更好地推广Nebula催化剂应用,通过优化Nebula催化剂和常

规催化剂级配技术,Albemarle公司推出了可使加氢处理反应器达到较佳性能的STAX技术<sup>[2]</sup>。

大连石油化工研究院(FRIPP)开发的FTX体相催化剂具有优异的加氢活性和原料适应性<sup>[3-5]</sup>,已在多套加氢装置上应用<sup>[6-7]</sup>。为了得到更大的经济效益和更广泛的应用,FRIPP同时开发了体相催化剂与常规负载型催化剂级配技术<sup>[8]</sup>,通过不同加氢催化剂的协同效应,提高催化剂级配技术的加氢性能<sup>[9]</sup>,降低催化剂使用成本。在级配技术使用过程中,体相催化剂装填比例和位置都对级配催化剂技术活性及其使用成本产生影响,同时,为了缓解催化柴油后续加工的问题和提高经济效益,炼厂希望适当提高二次加工柴油掺炼比。因此,为了满足炼厂不同的需求,针对不同的加氢装置、使用原料和产品性质要求,进行了体相催化剂在级配技术应

收稿日期:2020-04-21;修回日期:2021-02-01

基金项目:中国石油化工集团公司资助项目(118008-1)

作者简介:李娟(1992-),女,硕士,助理工程师,主要从事加氢精制体相催化剂研发,lijuan.fshy@sinopec.com;徐学军(1968-),男,本科,教授级高级工程师,主要从事加氢精制催化剂研发,通讯联系人,xuxuejun.fshy@sinopec.com。

用中装填研究,使体相催化剂级配技术在装置能力和炼厂生产目的限制下发挥最大性能,提高企业的经济效益。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂及其级配比例

所用体相催化剂为 FRIPP 研发的 FTX 催化剂,活性组分为 W、Mo、Ni,活性金属氧化物质量分数为 70%~75%,所用常规催化剂为 FRIPP 开发的深度加氢脱硫催化剂,活性组分为 Mo、Ni,活性金属氧化物质量分数为 26%~30%。催化剂级配技术中体相催化剂体积分数为 15%~43%。

### 1.2 原料油

采用了 3 种不同二次加工柴油质量掺炼比的混合柴油作原料油,分别为混合柴油 1、混合柴油 2、混合柴油 3,原料油性质如表 1 所示。

表 1 不同原料油性质

项目	混合柴油 1	混合柴油 2	混合柴油 3
质量比(直柴/焦柴/催柴)/%	62/27/11	42/38/20	30/38/32
二次加工柴油质量分数/%	38	58	70
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8583	0.8643	0.8750
馏程(IBP~FBP)/℃	193~359	181~363	146~367
硫质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	7200	10400	13100
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	536	882	930
芳烃质量分数/%	36.1	39.1	45.7
多环芳烃质量分数/%	15.3	20.9	23.1
十六烷指数	44.0	41.4	32.8

从表 1 可见 3 种混合柴油中含有不同质量比例的二次加工柴油,3 种混合柴油中二次加工柴油的质量分数分别为 38%、58%、70%,其中催化柴油的质量分数分别为 11%、20%、32%,随着二次加工柴油的质量比增大,混合柴油中芳烃、氮质量分数随之增加,超深度加氢脱硫的难度逐渐增大,加氢脱硫难度:混合柴油 3>混合柴油 2>混合柴油 1。

### 1.3 实验装置及催化剂硫化

试验在 200 mL 小型加氢反应装置上进行,催化剂硫化用油为含质量分数 2% CS<sub>2</sub> 的常一线馏分油,先将反应装置在压力 12.0 MPa 下气密,气密后将反应压力设为 6.4 MPa,将反应温度升至 160℃ 时,在氢油体积比为 700:1,液时空速(LHSV)为 2.0 h<sup>-1</sup>的条件下,将硫化油引入加氢装置,恒温 3 h 后,将温度升到 230℃,恒温 6 h,然后将温度升到

330℃,恒温 10 h,催化剂硫化结束,换进原料油,将工艺参数调整到试验所需的工艺条件。

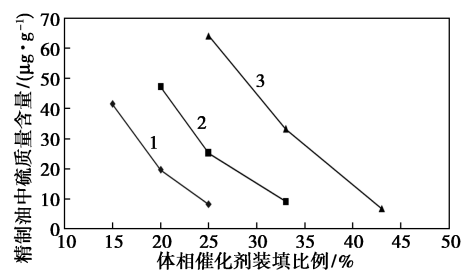
## 2 实验结果

### 2.1 体相催化剂装填比例的研究

以加氢深度脱硫难度不同的混合柴油 1~3 为原料油和不同的体相催化剂装填体积比例,体相催化剂装填位置在反应器中部,分别进行柴油超深度加氢脱硫活性评价试验,考察级配技术中体相催化剂装填比例对加氢活性的影响(装填比例为体积比例),反应条件如表 2 所示,试验结果见图 1~图 3。

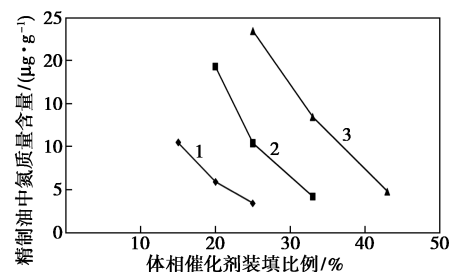
表 2 体相催化剂装填比例试验反应条件

评价条件	混合柴油 1 (试验 1)	混合柴油 2 (试验 2)	混合柴油 3 (试验 3)
体积空速/h <sup>-1</sup>	2.0	1.5	1.5
反应温度/℃	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
反应压力/MPa	6.4	6.4	6.4
氢油体积比	500:1	500:1	500:1
体相催化剂体积分数/%	15、20、25	20、25、33	25、33、43



1—试验 1;2—试验 2;3—试验 3

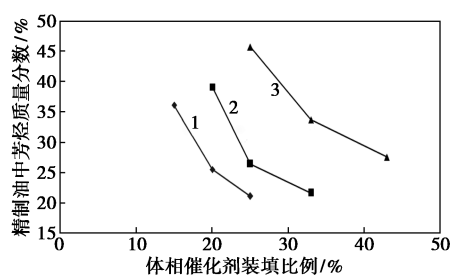
图 1 体相催化剂装填比例对加氢脱硫活性影响



1—试验 1;2—试验 2;3—试验 3

图 2 体相催化剂装填比例对加氢脱氮活性影响

从结果可以看出,当体相催化剂级配技术加工处理不同超深度加氢脱硫难度的原料油时,随着体相催化剂装填比例增加,超深度加氢脱硫活性增加,当精制油中硫质量分数小于 10 μg/g 时,加工处理



1—试验 1;2—试验 2;3—试验 3

图3 体相催化剂装填比例对加氢饱和和性能影响

混合柴油 1 时,体相催化剂装填体积比例为 25%,加工处理混合柴油 2 时,体相催化剂装填体积比例为 33%,加工处理混合柴油 3 时,体相催化剂装填体积比例为 43%。同时还可以看出,随着体相催化剂装填比例的增加,体相催化剂级配技术的加氢脱氮、芳烃饱和活性也明显增加,体相催化剂装填体积比例达到 43% 时,可使原料油 3 的中氮质量含量从 930  $\mu\text{g/g}$  降至 5.6  $\mu\text{g/g}$ ,芳烃质量分数从 45.7% 下降至 27.5%。这是因为随着二次加工柴油的比例增多,原料油中氮、芳烃质量分数增加,而随着氮化物质量分数增加,氮化物对加氢脱硫反应的抑制作用增大<sup>[10-11]</sup>,而体相催化剂有良好的加氢脱氮和加氢饱和活性,随着装填比例的增加,加氢脱氮能力增强,有利于超深度脱硫反应的进行。试验结果说明,针对不同加氢脱硫难度的原料油时,体相催化剂采用不同的装填比例,体相催化剂级配技术具有优异的超深度加氢脱硫活性。工业应用中,炼厂可根据所加工处理的原料油性质来选择体相催化剂的装填比例。

## 2.2 体相催化剂装填位置的研究

在体相催化剂级配技术中,体相催化剂可以装填在反应器上、中、下部,由于反应器上部通常发生直接加氢脱硫反应,而炼油企业加工原料中通常混有二次加工油,原料油中氮化合物和二苯并噻吩及其甲基取代物质量分数较大,不能通过直接加氢脱硫脱除,而是通过加氢饱和和脱除氮化物后再进行加氢脱硫反应,因此本文中主要以混合柴油为原料油进行体相催化剂在反应器的中、下部研究。

以混合柴油 2 为原料油,体相催化剂体积装填比为 30%,进行不同装填位置的体相催化剂的级配技术的柴油超深度加氢脱硫活性评价试验。主要工艺条件:反应压力分别为 6.4、9.2 MPa,氢油体积比为 500:1,体积空速为 1.5  $\text{h}^{-1}$ 。试验反应条件和结果见表 3。

表 3 体相催化剂装填位置研究试验结果

项目	试验 1		试验 2	
	中部	下部	中部	下部
评价条件				
反应压力/MPa	6.4	6.4	9.2	9.2
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	$T_4$	$T_4$	$T_5$	$T_5$
精制生成油性质				
密度(20 $^{\circ}\text{C}$ )/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0.8448	0.8457	0.8458	0.8450
馏程/ $^{\circ}\text{C}$ (IBP~FBP)	185~357	181~359	182~359	183~357
硫质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	7.4	18.8	17.4	7.9
氮质量含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	3.7	5.9	5.8	3.8
芳烃质量分数/%	21.4	22.7	22.3	21.2
多环芳烃质量分数/%	3.0	3.7	3.8	3.1
十六烷指数	49.3	49.0	49.1	49.4

从表 3 的试验结果可看出,在氢气压力为 6.4 MPa 时,体相催化剂装填在反应器中部的超深度加氢脱硫活性要好于装填在反应器下部,精制油中硫质量含量可达到 10  $\mu\text{g/g}$  以下,主要由于在反应器中部的氢气分压要高于反应器下部,体相催化剂装填中部可以较充分地进行加氢反应,发挥其优异的加氢脱氮和加氢饱和性能,有利于脱除有空间位阻的二苯并噻吩类分子中的硫原子,而反应器下部氢气分压较低,体相催化剂加氢活性金属含量较多,没有足够的氢气使活性金属充分地参加反应。在氢气压力为 9.2 MPa 时,体相催化剂装填在反应器下部的超深度加氢脱硫活性要好于装填在反应器中部,精制油中硫质量含量小于 10  $\mu\text{g/g}$ ,主要是因为当反应器反应压力较高时,反应器底部仍具有一定浓度的氢气,体相催化剂可以发挥优异的加氢活性,继续脱除经反应器上、中部仍未除去的大分子中的氮原子,消除氮化物对深度加氢脱硫反应的抑制,达到超深度脱硫效果。试验结果说明,催化剂级配技术达到最佳性能时,不同反应压力下,体相催化剂的装填位置是不同的。因此,工业应用中要根据反应器的反应压力选择体相催化剂装填位置,使体相催化剂级配技术更好地发挥活性优势。

## 3 工业应用

### 3.1 工业应用 1

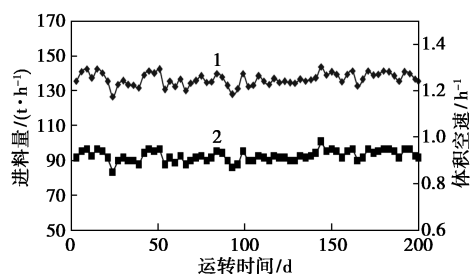
2015 年 1 月,中国石油化工股份有限公司某炼厂 2.5 Mt/a 汽柴油加氢精制装置采用体相催化剂级配技术,根据装置实际情况和炼厂生产需求(反

反应器入口设计压力为 9.7 MPa, 处理量不大于 160 t/h, 二次加工油质量掺炼比不大于 43%, 其中催化柴油质量掺炼比为 10%~13%), FTX 催化剂装填反应器下部, FTX 催化剂和常规加氢脱硫催化剂体积装填比例为 20:80。

装置开工后, 体相催化剂级配技术表现出优异的超深度加氢脱硫活性, 可生产符合国 V 标准的车用柴油产品, 表 4 和图 4~图 6 为 2015 年 11 月—2016 年 5 月的装置所加工原料油性质、工艺条件与精制油产品性质。

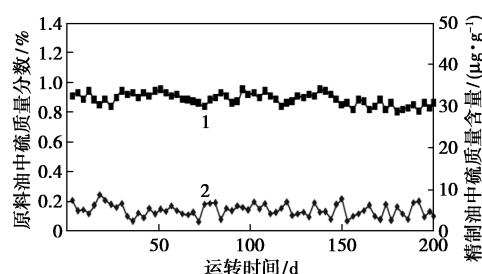
表 4 原料油性质、工艺条件与精制油产品性质

项目	2015 年 11 月	2015 年 12 月	2016 年 1 月	2016 年 2 月	2016 年 3 月	2016 年 4 月	2016 年 5 月
原料油性质							
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8511	0.8505	0.8499	0.8510	0.8506	0.8502	0.8513
硫质量分数/%	0.93	0.92	0.97	0.94	0.88	0.91	0.90
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	351	367	371	362	338	345	334
工艺条件							
入口氢分压/MPa	9.10	9.10	9.12	9.11	9.10	9.10	9.10
入口平均温度/℃	324	325	325	327	328	328	329
出口平均温度/℃	382	383	385	387	387	387	389
氢油体积比	391	391	392	391	392	391	391
产品性质							
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8321	0.8324	0.8328	0.8321	0.8329	0.8325	0.8326
硫质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	4.1	5.3	3.9	6.1	6.2	5.1	5.5
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	1.2	1.4	1.2	1.5	1.5	1.3	1.4
十六烷指数	50.1	50.2	50.2	50.0	50.3	50.0	50.1



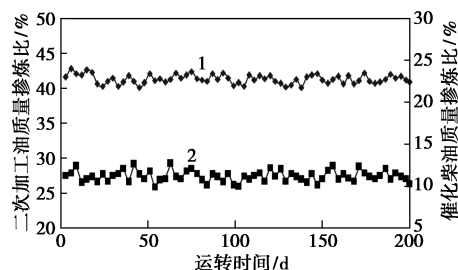
1—进料量;2—体积空速

图 4 反应器进料量和体积空速



1—原料中硫含量;2—精制柴油产品中硫含量

图 6 原料和精制柴油产品中硫含量



1—二次加工油质量掺炼比;2—催化柴油质量掺炼比

图 5 进料中二次加工油和催化柴油质量掺炼比

从表 4 和图 4~图 6 工业应用结果可以得知, 反应器平均进油量为 137 t/h 左右, 平均体积空速为 0.91 h<sup>-1</sup>, 原料油中二次加工油质量掺炼比在

40.0%~43.0% (其中催化柴油质量掺炼比在 10.0%~13.0%), 入口温度 324~329℃, 出口温度 382~389℃, 入口氢分压 9.10 MPa, 产品硫的质量含量始终小于 10 μg/g, 各项指标均符合国 V 车用柴油标准要求, 并且实现了长周期运转。本次工业应用根据反应器实际工艺条件、原料油性质和炼厂实际要求, 采用体相催化剂装填体积比例为 20%, 体相催化剂装填在反应器下部, 体相催化剂级配技术表现出优异的加氢活性, 也印证了实验室的研究结果。

### 3.2 工业应用 2

2017 年 1 月全国执行国 V 车用柴油标准之前,

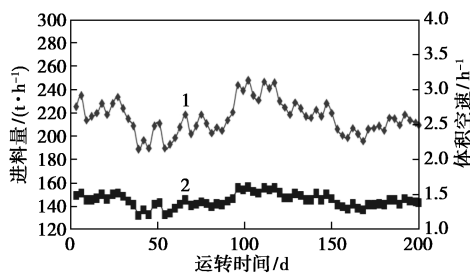
中国石油化工股份有限公司某炼厂 2.6 Mt/a 柴油加氢装置一直生产国Ⅳ标准车用柴油产品,为了在原料处理量、原料油性质和反应工艺条件不变的条件下,生产符合国Ⅴ标准车用柴油产品,装置采用了体相催化剂级配技术,根据装置实际情况和炼厂生产需求(反应器入口设计压力为 7.5 MPa,处理量不大于 250 t/h,二次加工柴油质量掺炼比为

45.0%~49.0%,其中催化柴油质量掺炼比为 15.0%~22.0%),FTX 催化剂装填反应器中部,FTX 催化剂和常规加氢脱硫催化剂体积装填比例为 30:70。

上周期运转的原料和主要工艺条件不变,装置可生产符合国Ⅴ标准的车用柴油产品,表 5 和图 7~图 9 为 2017 年 6 月—2017 年 12 月装置所加工原料油性质、工艺条件与精制油产品性质。

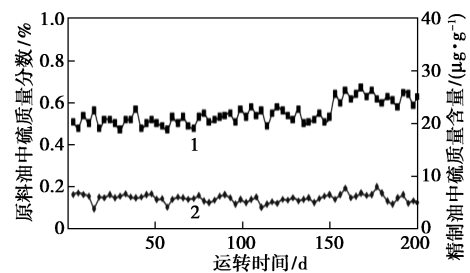
表 5 原料油性质、工艺条件与精制油产品性质

项目	2017年6月	2017年7月	2017年8月	2017年9月	2017年10月	2017年11月	2017年12月
原料油性质							
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8526	0.8531	0.8539	0.8521	0.8528	0.8538	0.8546
硫质量分数/%	0.52	0.51	0.54	0.55	0.56	0.62	0.62
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	351	358	335	342	326	369	405
工艺条件							
入口氢分压/MPa	6.90	6.90	6.90	6.95	7.00	7.00	7.00
平均反应温度/℃	338	339	336	341	343	344	347
氢油体积比	375	375	375	376	377	377	377
产品性质							
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.8421	0.8429	0.8430	0.8434	0.8427	0.8447	0.8458
硫质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	6.54	6.00	5.59	5.23	5.66	6.56	5.82
氮质量含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	3.5	3.3	3.0	3.2	3.1	3.8	4.0
十六烷指数	49.9	50.0	50.2	50.0	50.1	50.0	50.1



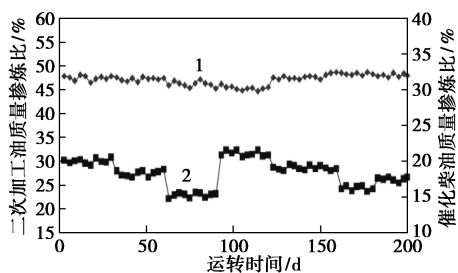
1—进料量;2—体积空速

图 7 反应器进料量和体积空速



1—原料中硫含量;2—精制柴油产品中硫含量

图 9 原料和精制柴油产品中硫含量



1—二次加工油质量掺炼比;2—催化柴油质量掺炼比

图 8 进料中二次加工油和催化柴油掺炼比

从表 5 和图 7~图 9 工业应用结果可以得知,生产过程中平均进油量为 220 t/h 左右,平均体积空速为 1.45 h<sup>-1</sup>,原料油中二次加工柴油质量掺炼比在 45.0%~49.0%(其中催化柴油质量掺炼比在 15.0%~22.0%),平均反应温度 338~347℃,入口平均氢分压 6.95 MPa,产品硫的质量含量始终小于 10 μg/g,各项指标均符合国Ⅴ车用柴油标准要求,并且可以实现长周期运转。本次工业应用中反应器入口氢分压在 6.95 MPa,体积空速和催化柴油质量

掺炼比都较大,因此,体相催化剂体积装填比例为 30%,并装填在反应器中部,体相催化剂级配技术表现出优异的加氢活性。

上述工业应用结果表明,根据反应器的反应压力和处理的原料油性质,催化剂采用不同的装填比例和装填位置,充分地发挥了体相催化剂级配技术的活性优势,可以加工处理劣质原料油,长期生产硫质量含量小于 10  $\mu\text{g/g}$  的超低硫柴油产品。

## 4 结论

(1)采用体相催化剂级配技术时,随着原料油中二次加工柴油比例的增加,体相催化剂装填比例随之增加,体相催化剂级配技术可发挥良好活性,生产超低硫柴油产品。

(2)采用体相催化剂级配技术时,反应器的反应压力影响着级配技术中体相催化剂的装填位置,根据反应器的反应压力将体相催化剂装填入恰当的位置,可使体相催化剂级配技术更好地发挥活性优势。

(3)工业应用表明,体相催化剂级配技术应用过程中,采用体相催化剂装填的研究结果进行反应器装填,充分地发挥了体相催化剂级配技术的活性优势,不用进行装置改造的情况下,可长期生产硫质量含量小于 10  $\mu\text{g/g}$  的超低硫柴油产品。

(上接第 204 页)

(1)采用 PRO II 模拟软件对各主要精馏塔进行了模拟优化,并得出结论:高压精馏塔理论板数  $N=52$  层,回流比  $R \geq 2.5$ ,进料位置  $N_F=48$ ;加压精馏塔回流比  $R=2.3$ ,进料位置  $N_F=48$ ;常压精馏塔回流比  $R=1.8$ ,进料位置  $N_F=45$ 。

(2)甲醇精馏技术改造后,达到了预期效果,精甲醇产量 2 300 t/d,合 76 万 t/a,产品甲醇中乙醇质量分数降至 0.01% 以下,冷却水与蒸汽单耗均有所降低,分别降低 26.14% 和 33.87%。改造后经济效益显著,经核算约 7 848.5 万元。

(3)改造前后甲醇回收率无明显变化,这是由于受回收塔塔径的限制,回收塔处理能力有限,塔顶不能产精甲醇造成的,如果能对回收塔进一步改造,相信该工艺在提高甲醇回收率方面会有所突破。

总之,甲醇三效精馏工艺以系统内部热集成的方法减少能量的消耗,符合现在建设节约型社会的要求,有很广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Mayo S W, Plantenga F L, Leliveld R G, et al. Elegant solutions for ultra-low sulfur diesel [C/CD]. NPRA Annual Meeting, AM-01-09. New Orleans Louisiana, 2001.
- [2] Mayo S, Leliveld B. Experiences in maximizing performance of ULSD units [C/CD]. NPRA. Annual Meeting. AM-09-14. San Antonio, Texas, 2009.
- [3] 王海涛, 徐学军, 刘东香, 等. 高活性体相加氢精制催化剂的研制 [J]. 现代化工, 2016, 36(11): 64-68.
- [4] 王海涛, 徐学军, 刘东香, 等. FTX 体相柴油超深度加氢脱硫催化剂的研制 [J]. 工业催化, 2012, 20(6): 32-35.
- [5] 王海涛, 徐学军, 刘东香, 等. 拓展体相催化剂应用范围的研究 [J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(2): 43-46.
- [6] 周桦, 王海涛, 徐学军, 等. FTX 催化剂在柴油加氢精制装置上的工业应用 [J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(4): 47-50.
- [7] 赵淑娟, 张锋. FTX 体相催化剂级配技术在柴油加氢装置上的工业应用 [J]. 石化技术与应用, 2018, 36(1): 32-36.
- [8] 徐大海, 李扬. 超深度加氢脱硫体相法催化剂在反应器内装填位置研究 [J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(4): 69-72.
- [9] 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, 2012, 30(5): 432-439.
- [10] 邵志才, 高晓东, 聂红. 芳烃对柴油超深度加氢脱硫影响 [J]. 石油学报: 石油加工, 2014, 30(3): 386-390.
- [11] 邵志才, 高晓东, 李皓光, 等. 氮化物对柴油深度和超深度加氢脱硫的影响 I 氮化物含量的影响 [J]. 石油学报: 石油加工, 2006, 22(4): 12-17. ■

## 参考文献

- [1] Tijm P J A, Waller F J, Brown D M. Methanol technology developments for the new millennium [J]. Appl Catal A, 2001, 221: 275-282.
- [2] 宋维端, 肖任坚, 房鼎业. 甲醇工学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [3] Jana A K. Heat integrated distillation operation [J]. Appl Energy, 2010, 87(5): 1477-1494.
- [4] 张君涛, 臧楠, 梁生荣. 具有热集成的甲醇多效精馏新工艺及其模拟 [J]. 化学工程, 2011, 39(4): 98-102.
- [5] 吴嘉, 陈露. 具有热集成和水集成的甲醇精馏新工艺及其模拟 [J]. 化工学报, 2005, 56(3): 477-481.
- [6] 刘保柱, 章渊昶, 陈平, 等. 节能型甲醇精馏工艺研究 [J]. 化工进展, 2007, 26(5): 739-742.
- [7] 杨德明, 孙磊. 多效精馏分离甲醇-水体系的工艺研究 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(1): 14-17.
- [8] 张鹏, 王琨, 孙鹤. 三效精馏节能规律研究及应用系统设计 [J]. 化工自动化及仪表, 2011, 38(10): 1239-1241. ■