

# 废铜铋催化剂再生工艺系统研究及运行经济性分析

和进伟<sup>1</sup>,朱宝飞<sup>2,3</sup>,全磊<sup>2,3\*</sup>,褚雯霄<sup>4</sup>

(1.河南开祥精细化工有限公司,河南 义马 472300; 2.西安航天动力研究所,陕西 西安 710100;  
3.西安航天源动力工程有限公司,陕西 西安 710100;  
4.西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室,陕西 西安 710100)

**摘要:**设计并建立了一条以高湍流反应塔为核心设备的废铜铋催化剂再生工艺生产线,从工业化的角度研究了废旧铜铋催化剂的再生回收可行性,并且通过工业化运行经验证明了该工艺的可行性。运行情况表明,该系统的再生催化剂回收率为 98.9%,再生催化剂与新鲜的催化剂颗粒粒径基本一致,组分含量相似,仍保留 79.45%~81.50%的催化活性,在使用特性上具有一般替代性。运行经济性分析表明,系统低负荷时运行成本仍处于较高水平,额定投料量下运行综合效益最高,在该负荷下运行每年预计可为企业综合提升效益约 2 255 万元。

**关键词:**废铜铋催化剂;再生利用;经济性分析;资源化利用

中图分类号:O643;TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0236-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.042

## Study on regeneration process system for spent copper-bismuth catalyst and analysis on its operational economic feasibility

HE Jin-wei<sup>1</sup>, ZHU Bao-fei<sup>2,3</sup>, QUAN Lei<sup>2,3\*</sup>, CHU Wen-xiao<sup>4</sup>

(1.Henan Kaixiang Fine Chemical Co., Ltd., Yima 472300, China; 2.Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China; 3.Xi'an Aerospace Source Power Engineering Co., Ltd., Xi'an 710100, China;  
4.MOE Key Laboratory of Thermal-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** A spent copper-bismuth catalyst regeneration process production line is designed and established, which employs a high turbulence reaction tower as the core equipment. The feasibility of regeneration and recycling of spent copper-bismuth catalyst is studied from the perspective of industrialization, and is proved through industrial operation experiences. The operation situation shows that the recovery rate of regenerated catalyst by the system reaches 98.9%. The regenerated catalyst has the nearly same particle size as the fresh catalyst does. They have the similar component content. The regenerated catalyst retains 79.45%–81.50% of catalytic activity, and possesses general substitution for the fresh one in the using characteristics. It is found through the operation economic analysis that the system delivers a high level of operational cost when it runs at a low load, while the highest comprehensive benefit can be gained at the designed load, under which the comprehensive benefit can be increased by about RMB22.55 million per year.

**Key words:** spent copper-bismuth catalyst; recycling; economic analysis; re-utilization

随着国家对塑料污染治理从“限塑”提升至“禁塑”,可降解塑料所属聚酯产业中重要的原料 1,4-丁二醇需求量极大增加<sup>[1]</sup>。1,4-丁二醇是一种饱和碳四直链二元醇,简称 BDO,是有机化工和精细化工的重要上游原料。生产 BDO 的主要工艺有炔醛法、顺酐法、丁二烯法、环氧丙烷法等<sup>[2-4]</sup>。国内 1,4-丁二醇的合成工艺主要采用炔醛法<sup>[5-6]</sup>,主要工艺流程是以一段加氢法为代表的两段催化加氢工艺,主要采用的催化剂有 Ni-Cu 催化剂及 Cu-Bi 催

化剂。

炔醛法主要工艺为以乙炔和甲醛为主要原料,在铜铋催化作用下生成 BDO。在铜铋催化剂催化过程中,以有机物为原料的催化反应往往会生产大量的含碳副产物,这些副产物在催化剂表面堆积或堵塞在催化剂的孔道里,造成催化剂失活<sup>[7]</sup>。目前废催化剂再生技术应用较为广泛,Garetto 等<sup>[8]</sup>研究了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂与低金属氧化物的在催化加氢脱氯过程中失活的原因,对在氢气氛围下不同反应

收稿日期:2022-11-14;修回日期:2023-08-11

基金项目:西安交通大学青年拔尖人才计划项目(ND6J015)

作者简介:和进伟(1982-),男,硕士,高级工程师,研究方向为废催化剂再生;全磊(1994-),男,硕士,工程师,研究方向为固废液废治理,通讯联系人,quanlei\_94@126.com。

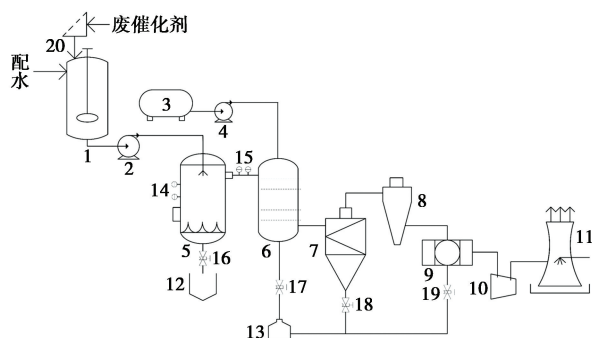
温度时的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂再生特性进行了实验验证。Dey 等<sup>[9]</sup>综述研究了霍加拉特(Hopcalite)催化剂在汽车尾气 CO 氧化过程中失活的机制、失活预防方法及再生等方面,提出了减缓催化剂失活的最佳运行条件。Hwang 等<sup>[10]</sup>研究了 Fe-K/氧化铝在 CO<sub>2</sub> 加氢制烃过程中的失活原理,该失活主要是由于碳质沉积引起的,利用氧化-还原方法成功将该催化剂再生。此外,废催化剂还有采用热处理法<sup>[11-14]</sup>、碱洗酸洗法<sup>[15]</sup>、低温氧化法<sup>[16-17]</sup>等技术进行再生。但是以上研究都未有工程应用的报道,只停留在实验室研究阶段,并且对于整套流程副产废弃物并没有得到有效处理。本文中基于热态分解法原理提出了一种废催化剂重生、收集、尾气治理全流程系统,并在实际运行中研究了该系统的最优运行投料负荷及运行经济性。本文中提出的含碳副产物堵塞的催化剂再生流程已经实现工程应用,对相似类型废催化剂回收研究具有一定的指导意义。

## 1 再生系统及工艺

### 1.1 再生系统

在催化反应过程中,铜铈废催化剂主要作用于 1,4-丁炔二醇中间体,失活形式主要是反应过程中的含碳物质从气相冷凝为液相沉积到催化剂的表面或内部,形成固体大分子物质堵塞孔道或覆盖活性位点。占据反应表面,导致催化效能降低<sup>[1]</sup>。本项目采用以下工艺流程,实现了铜铈废催化剂的再生、收集工作。

图 1 是铜铈废催化剂再生工艺流程,可以看到该流程具有三级收集系统及一套废催化剂再生系



1—废催化剂储罐;2—废催化剂输送泵;3—储水罐;4—冷却泵;5—再生反应炉;6—冷却收集塔;7—一级分离器;8—二级分离器;9—三级分离器;10—引风机;11—冷却塔及烟囱;12—收集料斗 1;13—收集料斗 2;14—反应炉测控仪表;15—反应炉出口测控仪表;16~19—卸料阀门;20—废催化剂过滤筛

图 1 铜铈废催化剂再生工艺流程

统。主要工艺流程功能区域可分为浆液配置区域、再生反应区域、收集区及尾气处理区。浆液配置区域包括 1 台过滤筛及配置储罐,再生区域包括再生反应炉及其配套的燃烧器,收集区域为冷却收集塔及三级收集装置,冷却收集主要目的是将再生催化剂降温,前两级为旋风分离装置,第三级为布袋收集装置。整个系统通过末端的引风机维持负压,并且通过洗涤塔除酸达标排放。

整个工艺流程中,废催化剂与水调制混合为质量分数 20% 的催化剂浆料,其中废催化剂中含有质量分数 50% 左右的有机物。配伍后的废催化剂浆液喷射进入高温流反应塔的浆料与 800~1 000℃ 的高温烟气充分混合,水分首先汽化,废催化剂表面堆积或堵塞在孔道中的积碳脱附并燃烧为二氧化碳,实现废催化剂再生。再生催化剂混合高温烟气经过冷却塔冷却烟气温度降至 200℃。随后经过三级收集装置将再生催化剂收集。

### 1.2 废催化剂再生系统运行情况及废催化剂再生情况分析

本生产线经调试稳定运行后,随机抽取 2021 年 9 月的生产数据为分析对象。期间共投配伍后废催化剂 120.0 t,废催化剂中的水分和沉积有机杂质总含量为 90%,据此分析,脱除水分和沉积的有机物后,可理论回收得到再生催化剂 12 t,实际回收 11.7 t,回收率为 97.5%。以随机选取其中 9 d 的同一时刻,即上午 10 时的参数进行分析。从表 1 可以看出,在 9 d 的运行期间同一时刻内,投料量、天然气耗量,反应塔出口温度、排烟温度等各项参数基本相同,整条生产线运行非常稳定。从表 2 可以看出,在运行期间催化剂再生系统烟气污染物浓度均远小于法规(GB 18484—2020)要求,生产线排放稳定且达标。

表 1 废催化剂再生系统运行情况

日期	投料量/ (kg·h <sup>-1</sup> )	天然气耗量/ (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	反应塔出口 温度/℃	排烟温度/ ℃
2021.9.1	200.0	40.1	973.2	166.1
2021.9.2	200.0	38.2	980.3	167.8
2021.9.3	200.0	35.2	942.3	165.3
2021.9.4	200.0	39.5	939.2	159.2
2021.9.5	200.0	41.4	921.3	163.4
2021.9.6	200.0	41.3	935.8	164.1
2021.9.7	200.0	41.3	934.2	159.2
2021.9.8	200.0	40.8	940.3	157.6
2021.9.9	200.0	43.0	938.5	165.2

表 2 废催化剂再生系统烟气污染物浓度  $\text{mg}/\text{m}^3$

日期/标准	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_x$	粉尘
2021. 9. 1	46. 4	46. 4	0. 03
2021. 9. 2	47. 3	47. 3	0. 13
2021. 9. 3	41. 9	41. 9	0. 03
2021. 9. 4	42. 3	42. 3	0. 02
2021. 9. 5	40. 3	40. 3	0. 12
2021. 9. 6	42. 4	42. 4	0. 15
2021. 9. 7	45. 6	45. 6	0. 18
2021. 9. 8	42. 9	42. 9	0. 12
2021. 9. 9	42. 2	42. 2	0. 14
GB 18484—2020	100	300	30

## 2 再生催化剂物性及催化性能分析

对再生催化剂的组分、堆密度、平均颗粒度、比表面积等物性进行了分析检测。如表 3 所示,与新鲜催化剂相比,再生催化剂中的活性成分  $\text{CuO}$  含量增加了 2. 02%,而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量降低了 1. 84%。另外,从表 4 可以看出,表面积降低了 24. 4%,堆密度增加了 7. 8%,平均颗粒度增加了 3. 7%。在此基础上,对再生催化剂的催化性能进行了检测,如表 5 所示,在反应温度为 85、90、95 $^{\circ}\text{C}$  下分别检测甲醛转化率,可以看出,相比新鲜催化剂,再生催化剂保留了新鲜催化剂的 76. 22%~78. 72% 的催化活性,完全满足运行需要。

表 3 再生催化剂与新鲜催化剂组分 %

	$\text{CuO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	其他
新鲜催化剂	46. 45	3. 68	8. 68	40. 21	0. 98
再生催化剂	48. 47	1. 84	3. 35	45. 45	0. 89
差值	2. 02	-1. 84	-5. 33	5. 24	-0. 09

表 4 新鲜催化剂与再生催化剂物理特性

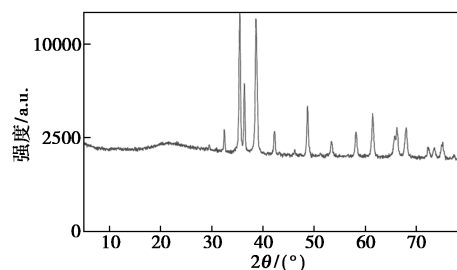
	堆密度/ ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	平均颗粒度/ $\mu\text{m}$	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )
新鲜催化剂	1. 15	15. 46	42. 34
再生催化剂	1. 24	16. 03	32. 03
差值/%	7. 8	3. 7	-24. 4

表 5 不同温度再生催化剂和新鲜催化剂的甲醛转化率 %

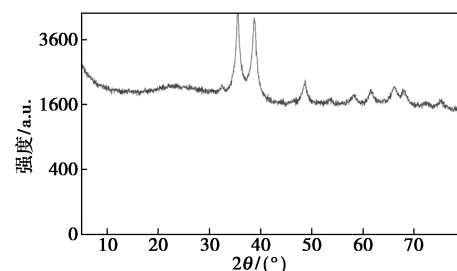
温度/ $^{\circ}\text{C}$	再生催化剂/%	新鲜催化剂/%	催化活性保留率/%
85	57. 79	72. 74	79. 45
90	56. 57	69. 45	81. 46
95	58. 73	72. 07	81. 50

为进一步探究再生催化剂性能变化的原因,对催化剂进行了 XRD、扫描电镜表征,分析了催化剂

的微观结构。如图 2 所示,新鲜催化剂的活性组分均为氧化铜,微观氧化铜晶粒为 14 nm,再生催化剂活性组分为氧化铜和氧化亚铜,氧化铜的晶粒为 39. 5 nm,氧化亚铜的晶粒为 47. 5 nm。相比于新鲜催化剂,再生催化剂氧化铜的晶粒更大,活性有所降低;另外氧化亚铜使用过程中不容易被活化,不具备催化活性。从扫描电镜结果来看(图 3),新鲜催化剂与再生后的催化剂的颗粒尺寸基本一致,但是颗粒的微观结构完全不同,新鲜催化剂的表面为活性组分氧化铜覆盖,小白点为制备催化剂过程单独形成的氧化铜颗粒,但再生催化剂的表面为硅铜相互掺杂较均匀的状态。

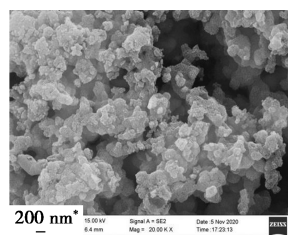


(a) 再生催化剂

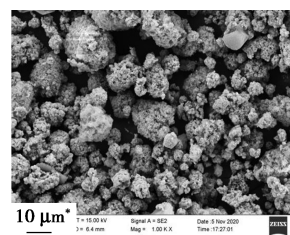


(b) 新鲜催化剂

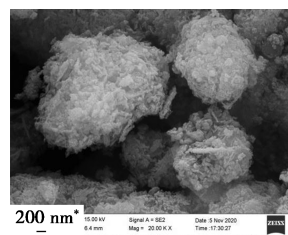
图 2 再生催化剂与新鲜催化剂 XRD 图



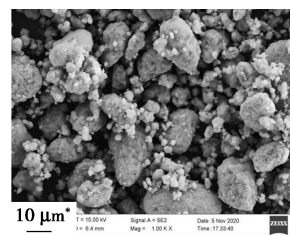
(a) 再生催化剂单个颗粒



(b) 再生催化剂宏观颗粒



(c) 新鲜催化剂单个颗粒



(d) 新鲜催化剂宏观颗粒

图 3 再生催化剂与新鲜催化剂扫描电镜微观图

### 3 经济性分析

该系统运行期间对不同投料量下的运行能耗及经济效益进行了统计,主要消耗点为整个项目的电耗、燃料消耗、工艺水消耗、化学试剂及人工费。再生后的铜铈催化剂完全可以当作新鲜催化剂使用,预计经济价值为 220 元/kg。本文中对不同投料量下各级回收装置的回收效率进行统计,不同投料量及三级回收设备的效率如表 6 所示。表 6 表明,不同粒径的再生催化剂的回收效率不同,催化剂的粒径越大,回收效率越高。布袋除尘器在 10 μm 以上对再生催化剂具有 ≥98% 的收集效率。

表 6 不同粒径催化剂收集效率

入口再生催化剂粒径/ μm	一级回收率/ %	二级回收率/ %	布袋除尘器 回收率/%
5	80	85	
10	85	88	
20	90	92	98
30	95	98	
40	98	99	

不同投料量下的粒径分布具有不同的特点,表 7 是不同投料量情况下的粒径分布特点,可以看出,粒径分布主要集中在 20 μm 区间。但是该粒径大小在该区间下的收集设备效率较低。基于回收效率及不同投料量粒径分布下的系统运行成本曲线如图 4 所示。

表 7 不同投料量情况下的粒径分布  
(以废催化剂浆液重量统计) %

入口再生催化剂 粒径/μm	投料量/(kg·h <sup>-1</sup> )			
	200	150	100	50
5	20.0	20.0	20.0	14.0
10	20.0	20.0	20.0	20.0
20	30.0	26.7	30.0	40.0
30	20.0	20.0	20.0	20.0
40	10.0	13.3	10.0	6.0

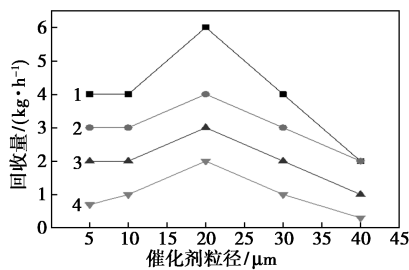


图 4 催化剂回收量

图 4 催化剂回收量

从图 5 可以看出,随着投料量的增加,电耗量、天然气耗量逐渐降低,投料量为 50 kg/h 时上述运行损耗最高,这是因为在系统运行时即使在小负荷的情况下也需要维持一定的负压及燃烧温度以满足排放标准的要求<sup>[18]</sup>。由于系统采用自动化程度较高的工艺流程,因此在不同投料量时所需的运行人员不变。

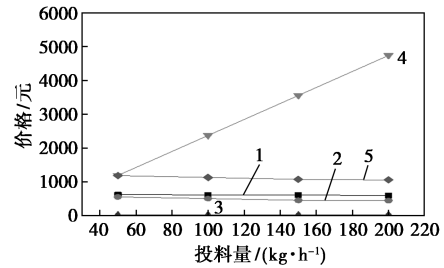


图 5 系统运行费用及催化剂回收收益

图 5 系统运行费用及催化剂回收收益

随着投料量增大,再生催化剂的收集量不断增大,再生催化剂的价格较高,从图 5 中可以看出实现了较大的经济效益,并且总消耗量再生催化剂的占比逐渐降低,说明整体系统的经济性随着投料量增加而增大。但是由于系统运行负荷及稳定性的限制,最大投料量即为系统的额定设计投料量。在实际运行过程中,处在该投料量下的系统实际收集再生催化剂 19 kg,收集率为 95%,系统运行消耗量为 1 048 元/t,系统净收益为 3 132 元/t(以 10% 的废催化剂溶液计算)。满负荷运行情况下,本工艺每年可为企业综合提升效益约 2 255 万元。

### 4 结论

介绍了一种以高湍流反应塔为核心设备的废铜铈催化剂再生工艺生产线。该工艺流程包括:破碎-废催化剂浆料调制-喷射入炉-脱附再生-预冷-急冷-收集。该系统的再生催化剂回收率平均在 95% 以上,烟气排放符合国家排放标准。再生催化剂与新鲜的催化剂颗粒粒径基本一致,组分含量相似,仍保留 79.45%~81.50% 的催化活性,在使用特性上具有一般替代性。再生催化剂的比表面积下降、活性组分氧化铜晶粒长大、部分铜以氧化亚铜形式存在等因素综合影响了催化剂活性降低。此外,研究了不同投料量下的系统各阶段再生催化剂收集效率,并对不同投料量下的系统运行经济性进行了研究,结果表明,系统运行消耗在低负荷时仍保持较高的状态,在投料量为 200 kg/h 时的系统净收益最高。

## 参考文献

- [1] Mao L, Li H, Zhang Y, *et al.* Preparing coal water slurry from BDO tar to achieve resource utilization; Combustion process of BDO tar-coal water slurry [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33 (10): 10297–10306.
- [2] Vaddeboina V, Kannapu H P R, Jeon J K, *et al.* Coupling of nitrobenzene hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation for the simultaneous synthesis of aniline and  $\gamma$ -butyrolactone over copper-based catalysts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39 (1): 109–115.
- [3] Stytsenko V D, Mel'nikov D P. Selective hydrogenation of dienic and acetylenic compounds on metal-containing catalysts [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 90 (5): 932–942.
- [4] 陈可祥, 林柯静, 郑体彦, 等. 硅藻土铜铋基催化剂炔醛化反应合成1,4-丁二醇的研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (3): 130–133, 139.
- [5] Aubrecht J, Smejkal Q, Januscak J, *et al.* Kinetic view on a catalyst for the synthesis of but-2-yne-1,4-diol [J]. *Chemické Listy*, 2017, 111 (1): 62–65.
- [6] Pyatnitsyna E V, El'chaninov I M, El'chaninov M M. Chemical method for removal of impurities impairing the quality of commercial 1,4-butanediol produced by the Reppe method [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, 87 (1): 104–107.
- [7] 郑艳, 孙自瑾, 王永钊, 等. CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-MgO 催化剂的制备及炔化性能 [J]. *分子催化*, 2012, 26 (3): 233–238.
- [8] Garetto T F, Vignatti C I, Borgna A, *et al.* Deactivation and regeneration of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87 (3/4): 211–219.
- [9] Dey S, Dhal G C. Deactivation and regeneration of hopcalite catalyst for carbon monoxide oxidation: A review [J]. *Materials today chemistry*, 2019, 14: 100180.
- [10] Hwang J S, Jun K W, Lee K W. Deactivation and regeneration of Fe-K/alumina catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 208 (1/2): 217–222.
- [11] 高首坤, 陈正, 卢超, 等. 火法工艺对废催化剂中铂、钯回收的试验研究 [J]. *甘肃冶金*, 2020, 42 (3): 16–18, 22.
- [12] Gerzeliev I M, Temnikova V A, Maksimov A L, *et al.* Regeneration of zeolite catalyst for isobutane alkylation with olefins [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58 (10): 827–832.
- [13] Qingli X, Peng F, Wei Q, *et al.* Catalyst deactivation and regeneration during CO<sub>2</sub> reforming of bio-oil [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (21): 10277–10285.
- [14] Iglesias-Vázquez S, Valecillos J, Remiro A, *et al.* Stability of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Derived catalyst in the ethanol steam reforming in reaction-regeneration cycles: Effect of reduction temperature [J]. *Catalysts*, 2022, 12 (5): 550.
- [15] Zhao N, Li L, Pan S W, *et al.* Sulfur poisoning and regeneration of SCR catalyst based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [C]// *Advanced Materials Research* [J]. *Trans Tech Publications Ltd*, 2014, 1010: 880–884.
- [16] Duan M, Kong M, Li H. Deactivation and regeneration of commercial honeycomb V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalyst [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2022, 31 (1A): 979–989.
- [17] Izquierdo U, García-García I, Gutierrez Á M, *et al.* Catalyst deactivation and regeneration processes in biogas tri-reforming process. The effect of hydrogen sulfide addition [J]. *Catalysts*, 2018, 8 (1): 12.
- [18] 《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》等3项国家环境保护标准制修订情况 [J]. *资源节约与环保*, 2021, (1): 4–5. ■

(上接第235页)

(2)通过分析计算调整低温分离器、脱甲烷塔、脱乙烷塔、液化气塔底温度等关键参数后的硫分布及产品质量情况,在目前的净化干气含硫量的情况下,液化气的含硫量始终处于超标状态。

(3)通过对比典型的液化气脱硫醇工艺,在后续的工艺升级改造中,推荐采用在成本、技术适应性等方面更优的纤维液膜脱硫工艺。

## 参考文献

- [1] 刘可, 王向林, 袁庆洪, 等. 高酸性天然气脱硫脱碳工艺技术研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2020, 49 (3): 14–20.
- [2] 周广帅. 天然气脱硫脱碳工艺发展探讨 [J]. *石化技术*, 2019, 26 (3): 315.
- [3] 蒋洪, 李浩玉. 富气乙烷回收工艺改进及综合对比分析 [J]. *天然气工业*, 2022, 42 (5): 100–109.
- [4] 杨雨林, 陈小榆, 何杰, 等. 乙烷回收改进流程用能分析 [J]. *石油与天然气化工*, 2019, 48 (4): 61–68.
- [5] 杨森杰. 新疆某气田天然气深冷回收乙烷设计研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
- [6] 黄维和, 唐蒙, 常宏岗, 等. GB 17820—2018. 天然气 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [7] 陈丽卿, 龙化骊, 于林, 等. GB 11174—2011. 液化石油气 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [8] 李楠, 熊良富, 龚金海, 等. GB 9053—2013. 稳定轻烃 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [9] 姜传东, 黄玮, 丛玉凤, 等. 液化石油气脱硫技术的研究进展 [J]. *石油化工*, 2020, 49 (6): 618–625.
- [10] 蔡镇锋. 高硫液化气脱硫醇工艺的选择 [J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2020, 40 (11): 237–240.
- [11] 柯明, 许赛威, 刘成翠, 等. 液化石油气脱硫醇技术进展 [J]. *石油炼制与化工*, 2008, (3): 22–27.
- [12] 李金瑞, 王运波, 高笑, 等. 基于纤维液膜反应器的脱硫技术工业应用 [J]. *当代化工*, 2016, 45 (9): 2124–2127.
- [13] 曹赟. 液化石油气脱硫醇技术研究进展 [J]. *化学工程师*, 2013, 27 (8): 54–58.
- [14] 默文娟. 催化裂化液化气深度脱硫工艺研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2016.
- [15] 吕洪伟. 液化气反应转化分离脱硫工艺研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [16] 赵国星, 朱雯钊, 杨威. 分子筛脱除天然气中硫醇技术研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2020, 49 (4): 1–7.
- [17] Wakita H, Tachibana Y, Hosaka M. Removal of dimethyl sulfide and *t*-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 46 (2/3): 237–247. ■