

渗透汽化汽油脱硫技术研究进展

亓荣彬, 李继定, 朱慎林

(清华大学化学系化学工程国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:随着环保法规的日益严格, 世界各国对清洁汽油中硫含量做出了严格的规定, 汽油的低硫化甚至无硫化已成为一种必然趋势, 汽油的深度脱硫技术已成为各石油公司和相关研究者的研究热点。渗透汽化是一种新型高效的膜分离技术, 其在汽油深度脱硫技术方面具有独特优势。介绍了渗透汽化汽油脱硫技术的基本原理、工艺特点及国内外有关研究进展情况。

关键词:渗透汽化; 清洁汽油; 脱硫

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0021-04

Advances in desulfurization of gasoline by pervaporation technology

QI Rong-bin, LI Ji-ding, ZHU Shen-lin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the enforcement of increasingly stringent environmental laws, strict regulations of the sulfur levels in gasoline have been mandated in most countries. Coupling with the inevitable trend of the production of ultra-low-sulfur or even sulfur-free gasoline, technologies for deep-desulfurization of gasoline have been turned be a key area of research. As a novel separation technology based on polymer membranes, the pervaporation process has its unique predominance when used in sulfur removal from gasoline. The principle, characteristics and the advances in desulfurization of gasoline by the pervaporation process are briefly introduced in this paper.

Key words: pervaporation; clean gasoline; sulfur removal

汽车尾气排放是造成大气污染的主要原因之一。汽油中硫的存在会使汽车尾气中有害物质的排放量增加, 导致汽车尾气转化催化剂中毒, 同时会对汽车金属部件产生腐蚀。为了减少汽车尾气中有害物质的排放, 世界各国相继颁布了越来越严格的规定, 以控制汽油中的硫含量, 满足日益严格的排放法规的要求。至 2006 年, 欧洲、德国、日本、美国等国家和地区要求汽油中硫含量低于 $10 \sim 50 \mu\text{g/g}$, 我国也将采用硫含量低于 $500 \mu\text{g/g}$ 的新标准^[1-2]。燃料汽油的低硫化甚至无硫化已成为必然趋势, 汽油深度脱硫技术已经引起了人们的浓厚兴趣。加氢脱硫是应用较为广泛的清洁汽油生产工艺, 但该过程会导致汽油中的烯烃加氢饱和, 在消耗大量氢源的同时, 汽油的辛烷值也会下降^[3]。目前, 以吸附、萃取等单元操作为基础的各种非加氢脱硫工艺正处于不同的研究开发阶段^[4-6]。

渗透汽化是近年来得到迅速发展的一种新型膜分离技术, 主要用于有机物脱水、水中微量有机物脱

除、近沸或恒沸混合物分离、组成极不对称的物系的分离等^[7]。渗透汽化是基于组分的分子类型差异(而非沸点的不同)完成分离过程的, 该过程具有相变量小、效率高、能耗低、设备简单、工艺放大效应小等优点。近年来国内外研究者根据汽油中含硫化化合物的特点, 采用渗透汽化进行汽油脱硫过程的研究, 取得了较为满意的结果。

1 汽油中含硫化物类型

汽油调和组分及其比例对汽油的性质具有重要影响。汽油调和组分通常可以分为 3 类: 第一类包括重整汽油、烷基化油、丁烷和异构化油, 这些油品硫含量较低, 一般通过简单处理就可以达到硫含量低于 $50 \mu\text{g/g}$ 的环保要求; 第二类主要指轻质直馏汽油, 需进行脱硫处理; 第三类主要包括催化裂化(FCC)汽油以及焦化汽油等。在上述 3 类汽油调和组分中, FCC 汽油硫含量最高 ($1\ 000 \sim 2\ 000 \mu\text{g/g}$), 成品汽油中有 $85\% \sim 95\%$ 的硫来自 FCC 汽油。欧

收稿日期: 2005-05-13; 修回日期: 2005-07-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2003CB615701)项目

作者简介: 亓荣彬(1969-), 男, 博士生; 李继定(1954-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料化学工程及膜技术, 010-62782432, lijiding@mail.tsinghua.edu.cn。

美国 FCC 汽油占汽油总量的 1/3 左右,而我国 FCC 汽油占汽油总量的 3/4 左右,这是造成国产汽油中硫含量高的主要因素。从我国的资源、投资等方面的条件看,短时间内迅速提高汽油中重整、烷基化等高品质汽油组分含量是不现实的,降低 FCC 汽油中硫含量是生产低硫汽油的关键。

FCC 汽油中典型的有机硫化物包括硫醇、噻吩及其衍生物等,它们在 FCC 汽油馏分中的分布特点见表 1^[8]。

表 1 FCC 汽油中有机硫化物的类型及其分布

馏分	馏程范围/℃	占汽油质量分数/%	占总硫质量分数/%	含硫化物主要类型
轻馏分	C ₅ ~ 120	60	15	硫醇
中馏分	120 ~ 175	25	25	噻吩和烷基噻吩
重馏分	175 ~ 220	15	60	苯并噻吩和甲基苯并噻吩

硫醇是一种具有特殊臭味的化合物,通常存在于轻馏分汽油中,可采用 Mercox 工艺^[9]通过催化反应萃取脱除。噻吩及其衍生物是 FCC 汽油中的主要硫化物类型,约占硫化物总量的 80% 以上,它们的脱除较为困难,即使在加氢过程中也不易被除去。汽油中的硫醇、噻吩及其衍生物等有机硫化物具

(上接第 20 页)

少,环烷烃及芳烃含量高,十六烷值低,凝点较低,硫氮等杂质含量较高,后者以链烷烃组分为主,十六烷值过高,不含硫氮杂质,但凝点较高^[16]。若将煤直接液化和间接液化联合起来,可省却复杂的后加工提质系统,可显著降低煤液化装置的投资和加工成本。

目前,我国还没有一套成熟的煤液化新工艺的商业化示范装置运转,结合工业化的要求,在国外先进工艺技术基础上,借鉴工业试验装置经验,应对煤液化技术的工艺工程问题进行深入探讨,最大程度上提高煤液化技术经济合理性和可操作性,以实现大规模的商业化生产。从油品供应趋势和技术发展来看,煤液化技术具有广阔的市场前景,会产生较好的技术和经济效益。

4 结语

新一代煤液化产业的发展对于解决我国石油短缺,合理、有效利用能源,对于我国的能源安全和可持续发展都具有重大的战略意义。煤液化技术可以实现煤炭资源价值的梯级利用,达到煤炭资源价值利用效率和经济效益的最大化,满足煤炭资源利用

有一定的极性,基于此开发出了多种汽油脱硫工艺,如吸附脱硫、萃取脱硫等。

2 渗透汽化汽油脱硫过程传递机理

渗透汽化过程是利用膜对不同组分的溶解和扩散能力的差异实现液体混合物的分离。渗透汽化汽油脱硫过程的传质机理可以通过溶解-扩散模型进行解释^[10]。如图 1 所示,膜的上游为一定温度的含硫汽油,在膜的下游通过真空泵产生负压,通过采用对含硫化物具有选择性的渗透汽化膜,可以使汽油中的有机硫化物优先通过膜被汽化带走。该传质过程可分为 3 步:①被分离物质在上游膜表面上被选择性吸附和溶解;②穿透组分在膜中扩散;③穿透组分在膜下游变成气相,经脱附与膜分离。

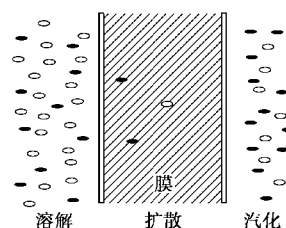


图 1 溶解-扩散模型

的环境友好。与开发煤基醇醚替代燃料一样,有计划、大规模发展和开发高效煤液化技术也是我国发挥资源优势,实现多元化补给,保障能源供应安全的重要战略措施。

参考文献

- [1] 黄清.[J].中国能源,2004,26(3):45-47.
- [2] 叶青.[J].煤炭科学技术,2003,31(4):1-3.
- [3] 韩德奇,陈平,何承涛,等.[J].化工科技市场,2004,(1):21-27.
- [4] 吴自强,许士洪,刘志宏.[J].现代化工,2001,21(2):9-12.
- [5] 胡发亭,胡劲飞,李克健.[J].煤化工,2004,(3):14-18.
- [6] Anderson L L, Tuntawiroon W.[J]. ACS Div Fuel Chemical Preprints, 1993,38(3):816-820.
- [7] Orr E C, Tuntawiroon W, Ding W B, et al.[J]. ACS Div Fuel Chemical Preprints, 1995,40(1):44-50.
- [8] 杨秀敏.[J].煤炭技术,2004,23(6):109.
- [9] 朱晓苏.[J].煤化工,1997,(3):32-39.
- [10] 李大尚.[J].煤化工,2004,(1):17-23.
- [11] 吴春来.[J].煤炭转化,1994,17(3):9-15.
- [12] 郭万喜,刘兵元,李苹.[J].煤化工,2004,(2):10-15.
- [13] 徐振刚.[J].煤化工,2003,(3):8-12.
- [14] 杜铭华,舒歌平.[J].现代化工,2002,22(9):1-5.
- [15] 张福琴,王立生,杨维军.[J].石油规划设计,2004,15(4):21-22.
- [16] 张哲民,门卓武.[J].炼油技术与工程,2003,33(7):58-61. ■

溶解-扩散模型属于半理论模型,类似的模型还包括孔流模型^[11]等。这类模型简单实用,但并未考虑组分间的耦合效应。对于有耦合效应的体系,由于过程的复杂性大大增加,需应用理论模型进行描述,如虚拟相变溶解-扩散模型^[12]、Maxwell-Stefan理论^[13]等。

评价渗透汽化过程的2个基本指标是渗透通量和选择性,渗透汽化膜是决定渗透汽化分离性能的关键因素。由于受高分子溶液热力学及高分子材料中传递现象理论的限制,目前尚未建立用于膜材料设计的理论方法,新型膜材料的开发主要依靠经验或半经验的选择原则和实验探索。潘岚等^[14]将分离膜材料的选择原则归纳为极性相溶和溶剂化原则,即极性聚合物与极性溶剂相溶,非极性聚合物与非极性溶剂相溶。汽油(尤其是中馏分和重馏分汽油)中的有机硫化物主要是噻吩及其衍生物,这类化合物具有一定的极性,如噻吩的偶极矩为 $1.77 \times 10^{-12} \sim 2.10 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{m}$,而正构烷烃、环烷烃的偶极矩为零,因而可以采用优先吸附渗透极性组分的高聚物作为渗透脱硫膜材料。

溶解度参数^[15]也为膜材料的选择提供了一定的理论依据。溶解度参数定义为单位体积分子内聚能的平方根,是表征简单液体相互作用强度的特征参数。2种物质的溶解度参数越接近,则互溶性越好。同时,溶解度参数中能够反映组分和膜极性大小的极性分量也为极性相溶和溶剂化原则提供了定量依据。应该指出,溶解度参数仅考虑了渗透组分在膜中的溶解过程,而未涉及其在膜中的扩散过程,因此在预测分子透过膜的传递性能方面具有一定的局限性。表2给出了汽油中的典型组分及几种高分子材料的溶解度参数。

表2 溶剂和渗透汽化膜材料的溶解度参数

化合物	溶解度参数/(MJ·m ⁻³) ^{1/2}			
	溶解度参数 (δ)	色散分量 (δ_d)	极性分量 (δ_p)	氢键分量 (δ_H)
正辛烷	14.0	14.0	0.0	0.0
苯	18.7	18.4	1.0	2.9
噻吩	21.8			
三醋酸纤维素	24.5	15.5	14.8	11.9
聚乙烯吡咯烷酮	19.4	15.6	6.5	9.5
聚二甲基硅氧烷	19.5	17.3	0.1	5.1

3 渗透汽化汽油脱硫技术

汽油是组成极为复杂的混合物,主要包括烷烃、烯烃、芳香烃等。与汽油主要组分相比,其中的含硫

化合物浓度很低,含硫量通常在 $2\,000 \mu\text{g/g}$ 以下,属于组成极不对称的物系。根据汽油中含硫化合物的物理化学特性,可以选择合适的膜,利用含硫化合物与其他汽油组分在膜中的溶解和扩散能力的差异将其分离,从而达到汽油脱硫的目的。

德国 Grace Davison 公司开发了一种名为 S-Brane 的膜分离工艺,用于汽油脱硫过程^[1,16-18]。S-Brane 工艺将汽油分为2部分:一部分(截留液)占汽油总量的 $70\% \sim 85\%$,其中硫含量低于 $30 \mu\text{g/g}$,可直接作为汽油调和原料;另一部分(透过液)占汽油总量的 $15\% \sim 30\%$,其中集中了汽油中的大部分硫,可通过加氢过程进行进一步的脱硫处理。透过液中芳烃含量相对较高, C_5 烯烃含量稍高, C_6+ 烯烃和烷烃含量较低,原料和透过液间沸点差异不大。

S-Brane 工艺可用于汽油轻、中馏分的脱硫,由于该过程中不产生 H_2S 且操作温度较低($90 \sim 120^\circ\text{C}$),不会伴有 H_2S 和烯烃生成噻吩的反应,同时清洁汽油中的芳烃含量也大大降低。目前该过程处于工业放大试验阶段。

美国 Translonics 公司开发了 TransSep-S 系统用于渗透汽化汽油脱硫过程的研究^[19]。该研究采用缩聚方法制备了膜用聚合物:首先用经修饰的亚甲基二异氰酸酯将多元醇封端形成预聚物,并溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺中,把二元胺加到聚合物链上形成铸膜液。采用由正辛烷、异辛烷、甲苯和 3-甲基噻吩组成的模拟物系进行实验,结果表明,该过程渗透通量达到 $1\,460 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对 3-甲基噻吩的选择性为 $9.5 \sim 12.0$,对甲苯的选择性为 $7 \sim 9$,对芳香族硫化物具有更高的选择性,而对烯烃的选择性很低。

Minhas 及 Saxton 等^[20-21]采用非离子膜或离子膜对渗透汽化汽油脱硫过程进行了研究。非离子膜主要包括由亲水性材料聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和三醋酸纤维素(CTA)等制成的膜,离子膜主要指 Nafion RTM 型膜。采用非离子膜时,PVP 和 CTA 膜的通量和选择性随进料温度的升高而增大,而憎水性膜一般随进料温度的升高通量上升、选择性下降。采用 Nafion RTM 膜时,可以通过离子交换反应将膜中的酸质子由阳离子(如钠离子、四烷基季铵盐和四烷基膦盐的有机离子等)置换出来,也可通过三乙醇胺、吡啶等有机碱处理而形成有机盐,从而可以增加膜对含硫化合物的选择性。但需添加甲醇作为渗透剂,这样就增大了该过程的复杂性。典型的实验结果列于表3中。

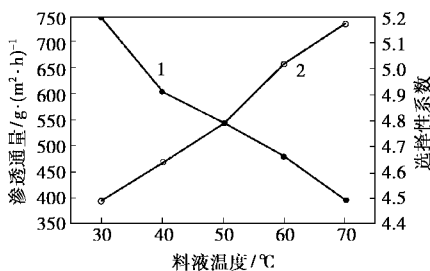
表 3 渗透汽化汽油脱硫实验结果

原料	渗透汽化膜	分离效果				参考文献
		原料中 硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	渗透通量/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	截留液中硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	透过液中硫含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
轻 FCC 汽油	PVP/PVDF ^④ 复合膜	1990		120		[21]
轻 FCC 汽油	CTA/PVDF 复合膜	1880			5000	2.66 [21]
模拟体系 ^②	Nafion RTM.117	4233	583.3		269763	63.7 [22]
	Nafion RTM.117(Na ⁺ 交换)	4233	450.0		240106	56.7 [22]
轻 FCC 汽油 ^③	Nafion RTM.117(三乙醇胺处理)	950			5000	5.26 [22]

注:①增浓系数定义为透过液与原料中硫含量之比;② $m(\text{甲醇}):m(\text{甲苯}):m(\text{正己烷}):m(\text{1-辛烯}):m(\text{噻吩})=10:48:31:10:1$,其中甲醇为渗透助剂,但在计算原料和透过液中硫含量时均未计甲醇;③加入质量分数为 10% 的甲醇溶液作为渗透助剂;④PVDF 是指聚偏二氟乙烯。

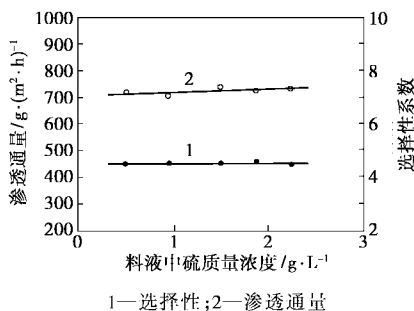
Sartori 等^[22]采用经不同温度处理交联后的聚氟乙烯(PVF)膜,以甲苯、正辛烷、喹啉和噻吩构成模拟体系进行的渗透汽化实验结果表明,在操作温度为 170℃时,该过程的总渗透通量为 1 300 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,富硫因子为 4.5。

笔者采用有机硅复合膜,以正辛烷和噻吩构成模拟体系,对汽油中有机硫的渗透汽化法脱除进行了基础研究。图 2、图 3 分别给出了料液温度和料液中硫含量对渗透通量和选择性的影响。图 2 表明,随着料液温度的升高,膜材料中聚合物链段的微观布朗运动加快,单位体积聚合物在单位时间内形成孔穴的可能性增大,同时也强化了渗透分子的活动和扩散,从而使渗透通量增大而选择性下降。由图 3 可以看出,在实验浓度范围内,料液中硫含量对渗透通量和选择性的影响较小。这主要是由于实验中料液硫含量较低($\leq 2\ 500\ \mu\text{g}/\text{g}$),在此范围内浓度的变化对该物系在膜中的渗透性能影响较小。



1—选择性;2—渗透通量

图 2 料液温度对渗透通量和选择性的影响



1—选择性;2—渗透通量

图 3 料液中硫含量对渗透通量和选择性的影响

4 结语及展望

渗透汽化技术是一种新型高效的分离技术,利用该过程对汽油进行深度脱硫,可以将含硫化合物浓缩在很小体积的汽油中,只有这部分汽油需要加氢脱硫处理,因此加氢装置的投资和操作费用大大降低。目前国内外关于渗透汽化技术在汽油深度脱硫过程的应用还处于不同的研究开发阶段,研究重点仍将集中在具有高通量、高选择性的渗透汽化脱硫膜的开发上。同时,针对该过程的工艺特点进行传递机理和工艺模拟的研究也应得到充分重视,以加快该技术的工业化进程。随着膜材料和膜技术的不断发展,渗透汽化分离技术在汽油深度脱硫过程中具有广阔的开发应用前景。

参考文献

- [1] Connock I. [J]. Sulfur, 2002, (280): 25 - 31.
- [2] 李大东, 蒋福康. [J]. 中国工程科学, 2003, 5(3): 6 - 14.
- [3] Rock K I, Foley R M. [J]. World Refining, 1999, 9(2): 23 - 29.
- [4] Covert C, Sherpherd T C, Thompson M W. [J]. World Refining, 2001, 11(2): 56 - 61.
- [5] NPRA. 1999 NPRA question and answer session on refining and petrochemical technology[C]. San Antonio, 1999. 1 - 15.
- [6] Fredrick C. [J]. Hydrocarbon Processing, 2002, 81(2): 45 - 50.
- [7] Wynn N. [J]. Chemical Engineering Progress, 2001, 97(10): 66 - 72.
- [8] 苗毅, 关明华, 罗一斌, 等. [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(8): 3 - 4.
- [9] Upson I I, Schnaith M W. [J]. Oil and Gas Journal, 1997, 95(49): 47 - 51.
- [10] Binning R C, Lee R J, Jennins J F, et al. [J]. Ind Eng Chem, 1961, 53(1): 45 - 54.
- [11] Okada T, Matsuura T. [J]. Membrane Science, 1991, 59(2): 133 - 150.
- [12] Shieh J J, Huang R Y M. [J]. Sepn Sci and Technol, 1998, 33(6): 767 - 785.

过程不同,它是把加氢过程用于井下原油,而不是把原油置于预定的加氢反应器中。美国专利^[1]报道了一种井下加氢开采稠油技术,具体操作为:首先,用饱和蒸汽预热生产井;然后,向预热区域注入过热蒸汽和氢气,在降压之前,要使生产井维持足够高的氢气分压;最后,向生产井附近的井中注入蒸汽,驱动经过加氢改质的稠油流向生产井。采用这种方法改质稠油时,为了提高反应速率、降低结焦量,需要注入大量的氢气,以保持井下氢气具有较高的分压,因此需要在地面配备注氢设备,设备投资大,且氢气易燃,过程存在一定的危险。

1.2 有机氢化物

Bianco 等^[2]使用供氢体对渣油进行减黏裂化,所使用的供氢体是将原油蒸汽裂解产生的 200 ~ 390℃ 燃料油馏分进行加氢处理后得到的含有三氯化物、四氯化物、八氯化物及其衍生物的混合溶液。该反应在一个体积为 200 mL 的连续搅拌釜式反应器中进行,反应温度为 $(442 \pm 2)^\circ\text{C}$,反应压力为 2 MPa,同时通入 20 mL/h 的氮气。结果表明,油品中氢的含量增高,黏度显著降低。Zhong 等^[3]用四氢化萘作为供氢体对辽河稠油的井下催化改质进行了实验模拟,在其他反应条件(如存在水蒸气、反应温度 240℃、反应时间 72 h)相同时,对不同的实验结果进行分析,结果表明:仅用催化剂时,油品黏度由反应前的 220 Pa·s 降到反应后的 96 Pa·s;仅用供氢体时,黏度降到反应后的 136.5 Pa·s;同时使用供氢体和催化剂时,黏度可降到 28.5 Pa·s。Cesar Ovalles 等^[4]在实验室中模拟井下原油改质,利用四氢化萘作为供氢体,以天然矿物质为催化剂,将稠油、甲烷、水混合,起始压力为 6.20 MPa,最终压力为 11.03 MPa,在 280 ~ 315℃ 下,反应至少 24 h。结果表明:与原油相比,改质后油品的 API 度增加了 4°,黏度降低了 50%,沥青质质量分数约减少 8%;实验还发现,天然矿物催化剂及甲烷的存在对稠油改质是必要

的,甲烷很可能参与了稠油改质。

在已有的稠油井下催化改质的研究工作中,主要以四氢化萘为供氢体时改质效果较好。四氢化萘脱氢后生成的萘可成为原油的一种组分,这样不但增加了原油的资源量,而且也不会对油品造成污染,故不需要分离提纯,但是由于四氢化萘的价格较高,可能从过程的经济性角度讲并不一定可行。因此,开发廉价的供氢体是科研工作者下一步重要的研究目标之一。甲烷、水、一氧化碳和水体系在稠油的地面非临氢改质过程中已有应用,原则上讲也可以作为稠油井下催化改质的供氢体。

1.3 甲烷

甲烷是自然界中氢碳(H/C)原子比最高的物质,且储量大、价格低。据报道,甲烷上的氢能够转移到稠油组分中而增加稠油的氢碳原子比,降低其黏度及硫含量。Cesar Ovalles 等^[5-6]在高压反应釜中以甲烷为供氢体,在 410℃、11 MPa 的条件下进行稠油催化改质,反应 1 h 后,改质产品的 API 度增加,硫含量降低。李庶峰等^[7]利用高压反应釜,将甲烷作为供氢体,对辽河减压渣油进行催化改质,反应温度为 430℃,反应过程中甲烷分压为 7.0 MPa,通过对反应前后油品性质的分析,认为甲烷作为供氢体对稠油进行改质具有一定的可行性。

甲烷作为天然气的主要成分,其丰富的储量及其作为供氢体的经济性要远远优于其他物质。但是甲烷作为供氢体对稠油进行催化改质时,过程结焦严重,反应要求的温度为 380 ~ 430℃,与稠油注汽热采的井下温度还有较大的差异。但在注入的蒸汽中加入天然气以提高稠油的采收率已有报道^[8],其机理是扩大蒸汽加热带的体积,增加油层压力,回采时发挥汽驱助排作用。

1.4 水

Entomb 等^[9]用超临界水在高压釜中对油砂进行改质研究,发现不用氢气可以将黏度为 3 500 mPa·s(50℃)

(上接第 24 页)

- [13] 时钧,袁权,高从。膜技术手册[M]。北京:化学工业出版社,2001。
 [14] 潘岚,周志军,刘荣娥。[J]。高分子材料科学与工程,1997,13(3):138-143。
 [15] Huang R Y M. Pervaporation membrane separation process[M]。New York:Elsevier Science Publishing Company Inc,1991。
 [16] Balko J, Wynn N, Glaser R, et al. [J]。World Refining,2002,12(4):22-28。
 [17] Lesemann M, Schult C. [J]。Hydrocarbon Processing, 2003,82(5):66-68。
 [18] Chin K. [J]。Chemical Engineering Progress,2002,98(12):14。

- [19] Schuecker R C. TransSep-s-A unique pervaporation process for the removal of sulfur from gasoline[EB/OI]。http://www.bccresearch.com/membrane_2003_proceed.html,2005-06-15。
 [20] Exxon Mobil Research and Engineering Company. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphtha[P]。US 6649061, 2003-12-18。
 [21] Exxon Mobil Research and Engineering Company. Ionic membranes for organic sulfur separation from liquid hydrocarbon solutions[P]。US 6702945,2004-03-09。
 [22] Exxon Research Engineering Company. Fluorinated polyolefin membranes for aromatics/saturates separation[P]。US 5396019,1995-03-07。■