

我国页岩油非加氢脱氮技术的研究现状

刘洁^{1,2*}, 马波^{1,2}

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266555;
2. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:介绍了非加氢脱氮技术的研究进展,包括溶剂精制、络合萃取、吸附、氧化及组合工艺脱氮,综述了每种脱氮技术的特点、研究现状及所存在的主要问题,并指出了页岩油加工的研究方向。

关键词:页岩油;脱氮;溶剂精制;络合萃取;吸附;氧化

中图分类号:TE662

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0021-04

Progresses in non-hydrogenation denitrogenation technology of shale oil

LIU Jie^{1,2*}, MA Bo^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Research progresses of non-hydrogenation denitrogenation technology are introduced, including solvent refining, complex extraction, adsorption, oxidization and combined denitrogenation. The feature, research status and problems existing in each denitrogenation technology are summarized. The development trends of shale oil processing are also proposed.

Key words: shale oil; denitrogenation; solvent refining; complex extraction; adsorption; oxidization

页岩油作为一种重要的可替代石油资源,与原油最大的区别就是含有大量的含氮化合物,特别是碱性氮含量高,在加工过程中会造成催化剂活性和选择性下降^[1],在加氢过程中,碱性含氮化合物会与硫化物在催化剂活性位上发生竞争吸附,抑制深度加氢脱硫^[2-5];使页岩油油品安定性变差,不利于存储和使用^[6];在页岩油油品燃烧过程中,释放出大量的NO_x化合物,污染环境,而NO_x是导致雾霾和形成酸雨的重要因素之一^[7],所以脱除含氮化合物对页岩油的深加工和使用都是有意义的。对页岩油进行脱氮主要有加氢技术和非加氢技术2类。采用加氢技术处理页岩油,产品收率高,没有“三废”排放,但由于页岩油的氮化物含量高,结构复杂,难以脱除,因此需要高压、高氢油比^[8-11],造成设备投资大,操作费用高。而非加氢技术以设备投资小、工艺操作简单、费用较低的优点引起了研究学者的广泛关注。本文中介绍了我国页岩油含氮化合物的结构及非加氢脱氮技术的研究进展,以期对页岩油脱氮技术的进一步研究有所帮助。

1 页岩油中含氮化合物的结构研究

为了开发出较好的脱氮方法,了解页岩油中含

氮化合物的结构是非常必要的。目前对页岩油中含氮化合物结构研究主要采用气相色谱-质谱(GC-MS)技术和电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS)技术。

1.1 GC-MS技术

20世纪90年代,中科院大连化物所及抚顺石油化工研究院研究了页岩油的组成,含氮化合物包括二甲基吡啶、三甲基吡啶、甲乙基吡啶、喹啉、二甲基喹啉、三甲基喹啉以及烷基腈类,此外还有少量苯胺、吡嗪、吡啶的烷基取代衍生物^[12]。进入21世纪,于航等^[13]采用酸碱萃取及柱色谱分离的方法分离桦甸页岩油柴油馏分中的氮化物,并利用GC/MS对分离出的组分进行组成结构分析,主要为含有1个氮原子、环数为1~3个的环状化合物。含有1个环的化合物约占16.44%,以吡啶及其烷基取代衍生物、苯胺及其烷基取代衍生物为主;含有2个环的化合物约占66.56%,有吡啶及其烷基取代衍生物、苯基取代的吡啶类物质、喹啉和异喹啉及其烷基取代衍生物;含有3个环的化合物约占13.01%,主要有咪唑类、吡啶类化合物以及苯基取代的吡啶、喹啉等。此外,还含有一部分直链腈类氮化物。

刘治刚等^[14-15]采用酸碱洗涤-溶剂萃取的方法

对兰州窑街页岩油中的氮化物进行提取,用 GC-MS 进行测定。共检出 87 种含氮化合物,其中碱性氮化合物共有 64 种,占总氮类化合物的 79.2%,喹啉类化合物占 50.0% (喹啉 25 种,占总氮的 43.1%;四氢喹啉 4 种,占总氮的 4.6%;异喹啉 4 种,占总氮的 2.2%),吡啶 18.7%,苯胺 7.6%。非碱性含氮化合物 23 种,主要分为吡咯、吡啶、咪唑 3 类。

1.2 ESI FT-ICR MS 技术

采用 GC 或 GC-MS 技术能很好地表征分子质量小的含氮化合物。然而由于大分子质量氮化物挥发度小、浓度低,采用这 2 种方法不能准确对其进行鉴定^[16]。且在分离过程中通常都需要对样品进行富集才能够进行分析,分离过程烦琐,碱氮回收率不高,部分样品在分离萃取的过程由于发生乳化现象而干扰后续的定性和定量分析。傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FTICR MS) 广泛应用于原油及其馏分、油砂沥青、页岩油^[17],提供了一种鉴别大分子结构的方法,而电喷雾的软电离技术 (ESI) 能够选择性地对石油中的极性化合物分子进行电离,而且在电离过程中化合物断裂很小,非常适用于分析极性化合物的碳数分布及其类型^[18]。电喷雾耦合傅里叶变换离子回旋共振质谱仪能改进质谱分析极性化合物的准确度。

Tong 等^[19]采用电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱 (ESI FT-ICR MS) 技术分析桦甸页岩油中的含氮化合物。结果表明,桦甸页岩油中含有 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_1O_3 、 N_1S_1 、 N_2 6 类氮化物。大多数碱性氮化物为多环芳烃氮化物,芳香环数 1~7,烷基侧链碳数 0~42;中性氮化物含有 1~5 个芳环,烷基侧链碳数 0~35。碱性氮化物以吡啶和四氢喹啉为主,其烷基侧链的碳数分布分别为 15~28、11~24;中性氮以咪唑和咪唑为主。在桦甸页岩油中,含有 1~4 个芳环 (烷基侧链碳数 1~24) 的 N_1O_1 类氮化物含量较高。

Chen 等^[20]采用该技术对加氢处理前后抚顺页岩油中含氮化合物结构进行了分析,结果表明,通过加氢处理,抚顺页岩油中的大部分氮化物被脱除。根据正离子模式数据,抚顺页岩油中的碱性氮化物主要是 N_1 、 N_2 类, N_1 类的双键等效值 (DBE) 为 4、5,碳数 20~33,结合 FTIR 谱图, N_1 类碱性氮化物的结构是吡啶的衍生物。根据负离子模式数据,抚顺页岩油中非碱性氮化物主要是 N_1 、 N_1O_1 和 N_2 类,含量较高的 N_1 类 DBE 为 6、9、12,碳数 18~32。非碱性氮化物最可能的结构是咪唑、咪唑和苯并咪唑。

加氢处理页岩油中的氮化物也以 N_1 为主,其 DBE 值和碳数的分布范围要比加氢前原料的要宽,推测在加氢处理油中 DBE 值较高的 N_1 类是由含 2 个或更多个杂原子的化合物产生的,如 N_2 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 $N_1O_1S_1$ 、 N_1S_1 、 N_2S_1 类化合物。

2 非加氢脱氮技术研究

2.1 酸碱精制

酸碱精制^[21]是开发较早的精制技术,包括酸洗、碱洗以及酸碱联合精制。酸洗一般采用浓硫酸、盐酸、磷酸等强酸,目的是脱除油品中的胶质、含硫化合物,碱性含氮化合物及部分非碱性氮化物、烯烃和芳烃;碱洗采用低浓度的碱液处理,目的是脱除油中的酸性物质,如硫醇、硫酚。但处理过程中产生的大量酸碱渣难以找到出路,因而难以实现工业应用。

2.2 溶剂精制

溶剂精制是利用某些溶剂对油品中理想组分和非理想组分具有不同的溶解能力,从油品中有选择性地脱除某些不理想组分,从而改善油品的安定性。

李广欣等^[22]采用糠醛精制抚顺页岩油,抽余油常温下为棕黄色膏状固体,与 20# 重柴油指标相比,除凝点高外,其他指标均符合要求,可当 20# 重柴油销售。另外抽余油的蜡质量分数高达 34.5%,硫、氮含量接近石油渣油,可作催化裂化的掺炼原料来生产轻质燃料油。

溶剂精制不仅可以脱除含氮化合物,而且还可脱除多环芳烃、胶质、含氧、含硫等极性化合物。但常规溶剂精制的选择性差,即随精制深度的提高,碱性氮化物的脱除趋于平衡,而精制油收率明显降低,因此开发新型的、选择性好的溶剂是该脱氮技术的关键。

2.3 络合脱碱氮

络合法脱氮的依据是 Lewis 酸碱理论。碱性氮化合物含有孤对电子,是 Lewis 碱,它是电子对给予体,可以和电子对接受体 Lewis 酸产生较强的配合作用,形成配合物,实现脱除氮化物的目的。相对于其他非加氢方法,络合萃取脱除页岩油中的碱性氮化物研究较多。

王爽^[23]通过向复合溶剂 (某种醇与微量添加剂组成) 中加入金属离子来精制抚顺页岩油,与单纯的溶剂精制相比,剂油比降低,精制油收率提高。虽然该方法能大大改善柴油的安定性与色度,但精制油放置一段时间后其颜色又开始变深,达不到柴油的合格品标准要求,于是王爽又采用极性复合溶剂

和醇类复合溶剂联合法精制抚顺页岩油轻柴油,在很大程度上改善了精制油的安定性,精制柴油收率达到84%。

李广欣等^[24]以酸性试剂为萃取剂,碱为反萃取剂,对页岩油全馏分进行脱氮,碱氮脱除率可达96.04%,总氮脱除率达38.25%,页岩油的收率为97.18%。为进一步提取并利用含氮化合物,同课题组的翟学研等^[25]采用含磷酸的复合试剂对抚顺页岩油络合剂抽提后的抽出油进行脱氮处理,含磷酸的试剂A对总氮的脱除率接近40%,对碱氮的脱除率可达97.5%。

王妍等^[26]采用自制的LCH-28脱氮剂(该脱氮剂主要由Bronsted酸和Lewis酸组成)脱除抚顺页岩油中的碱性氮。在剂油比1:10、反应温度为80~90℃的条件下,碱氮的脱除率达到85.2%,页岩油损失率为18.3%。试验过程中产生的氮渣经氨水处理后,用乙醚萃取碱性氮化物进行回收。回收碱性氮化物与氯化苄反应可合成季铵盐型缓蚀剂,具有较好的缓蚀效果,也可经蒸馏切割不同馏分作为化工原料使用。

本课题组^[27]采用自制的络合剂脱除页岩油全馏分中的碱性氮化物,在实验适宜操作条件下,碱氮脱除率为79.31%,油品收率为80.45%,精制油需要进一步加氢处理。

张哲鸣等^[28]所研究的复合溶剂能有效地脱除页岩油中的碱性氮化物,在适宜实验条件下:反应温度58℃,剂油体积比为0.07,反应时间为5 min,静置时间35 min,碱性氮的脱除率达95.36%,精制油收率为91.25%,精制页岩油经中和试剂B处理后pH为中性。

刘治刚等采用GC-MS对兰州窑街的页岩油中氮类化合物的组成进行了研究,在此基础上采用复合脱氮剂脱除其中的碱性氮化物,在最佳工艺条件下,碱性氮化物的脱除率可达到82.1%。

大庆页岩油具有良好的二次加工能力,但是其碱性氮含量高,在进催化裂化装置之前需进行脱氮处理。徐明等^[29]开发了大庆页岩油脱氮工艺,将大庆页岩油与自制脱氮剂(由L酸和B酸复配而成)在反应器内充分混合反应,然后经沉降器和聚结塔对页岩油和氮渣进行分离。在实验室适宜条件下,即剂油质量比0.03、反应温度70℃、反应时间10 min、沉降时间180 min、聚结塔床层空速 0.5 h^{-1} ,大庆页岩油碱性氮质量含量从 $3\ 775\ \mu\text{g/g}$ 降为 $365\ \mu\text{g/g}$,满足催化裂化装置对原料碱性氮含

量的要求。

络合萃取脱氮具有反应条件温和、脱氮率高、选择性好、投资少、操作简便等优点。但是页岩油络合萃取脱氮,络合剂通常为酸性试剂,在使用过程中可能会出现腐蚀设备的问题。因此采用含Lewis酸性官能团的有机络合萃取剂脱除页岩油中的含氮化合物是该技术的研究方向之一。

2.4 吸附脱氮

吸附脱氮是利用吸附剂对极性化合物较强的吸附作用脱除油品中的氮化物以及含硫、含氧化合物,常用吸附剂有分子筛、硅胶、氧化铝、硅藻土和白土等。吸附精制时选择适宜的吸附剂,工艺条件温和,设备成本和操作成本都较低。

胡阳等^[30]采用树脂对抚顺页岩油200~250℃进行吸附脱氮,树脂D001CC和树脂D72的碱氮脱除率达95%以上,且2种树脂经洗脱后可反复利用。

李少凯等^[31]以USY分子筛为吸附剂,采用静态吸附的方法,对桦甸页岩柴油进行了吸附脱氮的研究,当吸附时间为30 min、吸附温度为120℃、剂油质量比为0.03时,碱氮脱除率达到30.73%,静态平衡吸附量为27.2 mg/g,且经高温再生后,脱氮率仍在25%以上,具有较好的吸附能力。

吸附剂法的优点是脱氮油易于与吸附剂分离,且可在常温常压下进行;缺点是需要对吸附剂进行再生,而且由于油品中芳烃及硫化物与氮化物的竞争吸附,会降低吸附剂的氮容量。因此,开发氮容量高、使用寿命长的吸附剂是该技术的关键之一。

2.5 氧化法脱氮

本课题组^[32]采用氧化法处理抚顺页岩油,当反应温度70℃、反应时间20 min、氧化剂与油的质量比0.068:1时,精制页岩油的含氮量为 $3\ 925.29\ \mu\text{g/g}$,满足催化裂化装置对进料总氮含量的要求(小于 $4\ 000\ \mu\text{g/g}$)。采用该方法脱氮会产生大量沉渣,导致精制油收率低(不足70%),这也限制了该技术的工业应用。

2.6 组合法脱氮

在单一的脱氮工艺不能满足生产高质量产品要求的情况下,研究人员往往采取组合脱氮的方法。组合脱氮是2种以上简单工艺有机地融合在一起,相互取长补短,在获得较高精制油收率的同时,可以实现高效脱氮,一般脱氮率保持在85%以上。

针对蒙古页岩油柴油馏分(180~350℃),孙会东等^[33]提出了一种溶剂萃取-碱洗精制组合工艺。

研究表明,复合溶剂具有较高的选择性,能有效降低粗柴油中的胶质含量;在 10 ~ 30℃,采用含添加剂 8% ~ 10% 的复合溶剂,以 0.2 的剂油比连续萃取 3 次,再经少量碱洗和水洗,其精制柴油胶质含量由精制前的 1 303 mg/100 mL 降到 70 mg/100 mL 以下,总收率可达 81% 以上,其他指标也均达到柴油合格品标准。

袁萌萌等^[34]采用络合萃取精制-脱氮组合工艺脱除抚顺页岩油中的碱性氮化物,结果表明,该组合工艺脱氮效果优于络合萃取精制工艺。在剂油体积比为 0.15,反应温度为 50℃,反应时间为 25 min,沉降时间为 1 h 的适宜条件下,碱性氮脱除率达到 97.14%,但页岩油收率较低,为 75.2%。

3 结语

页岩油作为一种重要的可替代石油资源,含有较多的非烃类化合物,特别是碱性氮含量高,脱氮是对其进行应用的关键。虽然页岩油加氢脱氮效果好,但是操作条件比较苛刻,而非加氢技术以设备投资少、工艺操作简单、费用较低的优点引起了研究学者的广泛关注。页岩油非加氢脱氮主要有溶剂精制脱氮、络合萃取脱氮、吸附脱氮、氧化脱氮及组合工艺脱氮,每种脱氮方法都有一定的优缺点。因此用页岩油生产清洁油品,采用非加氢脱氮-加氢精制组合工艺是其发展方向之一,即在加氢前进行脱氮预处理,既削弱了氮化物对加氢催化剂活性的毒害,又减少了碱性氮化物与硫化物在催化剂活性位的竞争吸附,因而能缓和加氢条件,降低操作费用。而对非加氢脱氮,开发含 Lewis 酸性官能团的有机络合萃取脱氮技术及离子液体脱氮技术是重要的研究方向。

参考文献

[1] 贾鸣春,张文英,吴艳波,等. 碱性氮化物对焦化蜡油催化裂化性能的影响[J]. 大庆石油学院学报,2002,26(3):110-124.

[2] 邵志才,高晓冬,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.

[3] Kobayashi M, Togawa S, Ishida K. Effects of small amounts of nitrogen compounds in feedstock on performance of hydro-cracking catalyst[J]. J Jpn Petrol Inst, 2007, 50(1):44-52.

[4] 王倩,龙湘云,聂红. 氮化物对 NiW/Al₂O₃ 上 DBT 和 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应活性的影响[J]. 石油炼制与化工,2011,42(4):30-33.

[5] 唐晓东,胡涛,李晶晶,等. 柴油络合脱氮技术的研究进展[J]. 石油化工,2014,43(7):843-847.

[6] 范印帅,刘淑芝,孙兰兰,等. 柴油脱氮精制技术研究进展[J]. 化工科技,2007,15(2):63-66.

[7] Marri M, Ma Xiaoliang, Song Chunshan. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and Alumina-based adsorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2009,48(2):951-960.

[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(2):25-30.

[9] 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.

[10] Luik H, Maripuu L, Vink N, et al. Upgrading of Estonian shale oil distillation fractions (3): Hydrogenation of light mazute[J]. Oil Shale, 1999,16(3):331-336.

[11] 唐勋,李术元,岳长涛,等. 龙口页岩油中压加氢精制研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2013,37(6):135-139.

[12] 王加宁,田玉增,关亚风,等. 页岩油的色谱-质谱分析[J]. 色谱,1993,10(6):339-341.

[13] 于航,李术元,靳广洲,等. 桦甸页岩油柴油馏分中含氮、氧化合物结构组成分析[J]. 石油炼制与化工,2011,42(3):88-92.

[14] 刘治刚,丁芳. 气相色谱-质谱法测定页岩油中含氮类化合物[J]. 理化检验:化学分册,2012,48(10):1177-1180.

[15] 刘治刚,崔莹,金华,等. 络合法脱除桦甸页岩油柴油馏分中碱性氮的研究[J]. 化工科技与开发,2013,42(12):15-17.

[16] 刘长久,张广林. 石油及其产品中非烃化合物[M]. 北京:石油工业出版社,1992.

[17] Bae E J, Na J G, Chung S H, et al. Identification of about 30 000 chemical components in shale oil by electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure photoionization (APPT) coupled with 15 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) and a comparison to conventional oil[J]. Energy Fuels, 2010,24:2563-2569.

[18] 胡秋玲,刘颖荣,刘泽龙,等. 电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱分析原油中的碱性氮化物[J]. 分析化学研究简报,2010,38(4):564-568.

[19] Tong Jianghui, Liu Jianguo, Han Xiangxin, 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.

[20] Chen Xiaobo, Shen Benxian, Sun Jinpeng, et al. Characterization and comparison of nitrogen compounds in hydrotreated and untreated shale oil by electrospray ionization (ESI) fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)[J]. Energy Fuels, 2012,26:1707-1714.

[21] 肇永辉. 页岩油加工方案的研究[J]. 沈阳化工,2000,29(2):78-80.

[22] 李广欣,韩冬云,曹祖宾,等. 抚顺页岩油新型加工工艺研究[J]. 现代化工,2011,31(2):74-76.

[23] 王爽. 页岩油非加氢精制生产轻柴油的研究[J]. 辽宁城乡环境科技,2003,23(6):12-13,16.

离子的活性较强,可以得到高的增长率($>1 \text{ nm/s}$),能实现中低温条件下的薄膜快速沉积。Wu 等^[4]使用微波电子回旋共振等离子体增强型化学气相沉积技术(ECR-PECVD),以 H_2 为等离子体源, SiH_4 为气源(经氩气稀释, $\text{Ar}:\text{SiH}_4 = 19:1$),在普通廉价玻璃上成功制备了本征缺陷少、结晶率高(90%)、高度(220)择优取向的柱状结构的多晶硅薄膜。实验表明,增大原子氢通量,离子、荷电集团对沉积表面的轰击作用随之增大,能够提高粒子迁移率和晶粒生长速率,使得到的 Poly-Si 层致密性较好。多晶硅薄膜的结晶率也会显著增大,并在 25 sccm 氢通量时达到最大 96%。但随着氢通量进一步加大,结晶率反而出现下降,加剧了薄膜无序化程度。另外,较高的衬底温度也有利于 Poly-Si 的生长。衬底温度在室温时只能得到非晶硅薄膜(a-Si),当温度逐步提升至 100°C 时, Poly-Si 开始出现并呈现(111)择优取向,结晶度较低,温度升高到 300°C 后,多晶硅薄膜结晶度可达到 93.4%(图 1^[4])。

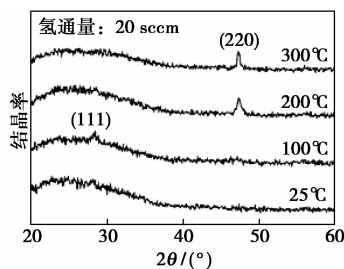


图 1 在不同温度下沉积的多晶硅薄膜 XRD 谱图

目前,对 PECVD 的认识仍然是有限的^[5],等离子体的引入存在一定的复杂性,对不同种类活性基团的形成和对衬底碰撞过程的认识还不够深入。另外,确定所涉及的所有化学物质和物理化学过程是一项艰巨的任务,获得化学过程的准确速率常数也十分具有挑战性。

(上接第 24 页)

- [24] 李广欣,韩冬云,曹祖宾,等.页岩油脱氮新方法的研究[J].石油化工高等学校学报,2010,23(2):50-52.
- [25] 翟学研,李萍,曹祖宾,等.页岩抽出油中氮化物脱除方法研究[J].化学工业与工程,2010,23(2):495-498.
- [26] 王妍,张改美,宋林,等.抚顺页岩油碱性氮化物的脱除[J].当代化工,2011,40(8):856-858.
- [27] 王珏,刘洁,李文深,等.络合法脱除页岩油中碱性氮化物的实验研究[J].化学与粘合,2011,33(6):42-45.
- [28] 张哲鸣,赵德智,张含明,等.页岩油脱碱性氮化物的研究[J].辽宁石油化工大学学报,2011,31(3):24-27.
- [29] 徐明,陈登峰,肖双全,等.大庆页岩油脱氮工艺实验研究[J].

1.2 热丝化学气相沉积法

热丝化学气相沉积法(hot wire vapor chemical deposition, HWCVD)也叫做催化化学气相沉积(Cat-CVD),是指在反应室内放置高温 Wu、V 等金属热丝,气源在高温催化作用下发生催化裂解反应,提高 SiH_3^+ 和 SiH_2^+ 的含量,使硅原子扩散并在较低温度的衬底上直接沉积得到多晶硅。

影响薄膜质量的因素很多:①硅烷浓度与反应室压强;②催化金属的选择与排布;③金属丝与衬底的距离;④衬底材料与温度等。张俊丽等^[6]用 HWCVD 法进行了在玻璃衬底上沉积硅薄膜的研究,并指出在一定的硅烷浓度范围里,降低硅烷浓度有助于提高薄膜结晶度,而硅烷浓度过大会得到非晶态的薄膜。另外,较高的衬底温度有利于薄膜的结晶,而且衬底距离越小,得到的薄膜结晶度越高。张磊等^[7]采用 HWCVD 法,分别选择石英玻璃、铝掺杂氧化锌导电玻璃(AZO)、Si(100)和 Si(111)为衬底,研究了不同衬底对多晶硅薄膜的择优取向、薄膜应力和晶化率的影响。其中,以 Si(111)作为衬底的样品,其晶态比达到了最高 96.6%,且几乎没有内应力,而石英、AZO、Si(100)上沉积的 Poly-Si 薄膜均存在内应力。

HWCVD 法的优点是沉积速率高、沉积温度低,制得的 Poly-Si 择优取向(220)明显。缺点则是温度较高时,催化热丝的自身挥发会对材料造成污染,降低多晶硅薄膜质量,此问题还有待进一步解决。另外, Poly-Si 薄膜的均匀性受催化金属的选择与热丝几何排布的影响较大,要实现较大面积上的均匀沉积多晶 Si 薄膜,也需要改善技术来实现,这是 HWCVD 法取得大规模工业应用的关键所在。

1.3 低压化学气相沉积法

低压化学气相沉积法(low pressure chemical

石油学报:石油加工,2012,28(1):55-59.

- [30] 胡阳,曹萍,王雷,等.页岩油馏分油非加氢脱氮技术研究[J].化学工业与工程,2011,28(1):48-52.
- [31] 李少凯,李琳璐,沈健,等. USY 吸附脱除页岩柴油中的碱性氮[J].辽宁石油化工大学学报,2013,33(1):22-24.
- [32] 周传志,李东胜,刘洁.页岩油作催化裂化原料的研究[J].化学工业与工程,2010,27(3):241-246.
- [33] 孙会东,李术元.一种改善页岩油柴油馏分安定性的组合工艺[J].中外能源,2009,14(4):75-77.
- [34] 袁萌萌,曹祖宾,韩冬云.脱除页岩油中碱性氮化物的工艺研究[J].石化技术与应用,2010,28(4):320-322. ■