

文章编号: 0253-2409(2006)02-0170-05

## Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油中单烯烃加氢宏观动力学

李建伟<sup>1</sup>, 李英霞<sup>1</sup>, 陈标华<sup>1</sup>, 李成岳<sup>1</sup>, 张小工<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;  
2. 中国石油兰州石化研究院 催化所, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 采用绝热管式固定床积分反应器, 在 2.0 MPa ~ 4.0 MPa、524 K ~ 644 K、氢/裂解汽油摩尔比 1.5 ~ 3.5 和反应器入口环戊烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯和 1-己烯的分压分别为 0.87 kPa ~ 5.60 kPa、1.09 kPa ~ 7.01 kPa、1.14 kPa ~ 7.35 kPa 和 0.25 kPa ~ 0.97 kPa 下, 对 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油中单烯烃催化加氢的宏观动力学特性进行了系统研究。以 Powell 优化法和 Merson 迭代法对动力学实验数据进行非线性参数估值, 建立了与实验数据吻合良好、裂解汽油中单烯烃催化加氢的幂函数型宏观动力学模型。其中, 环戊烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯和 1-己烯的反应级数分别为 1.725、0.685、0.7 和 0.655, 对应的加氢反应宏观活化能依次为 63 455 J·mol<sup>-1</sup>、61 781 J·mol<sup>-1</sup>、52 105 J·mol<sup>-1</sup> 和 54 181 J·mol<sup>-1</sup>。实验所用 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对环戊烯、3-乙基-1-戊烯和苯乙烯加氢具有明显的催化作用, 对 1-己烯加氢具有一定的催化作用, 但对 1-庚烯加氢基本无催化活性。加氢反应压力控制在 3.5 MPa 左右更为适宜。

**关键词:** 催化加氢; 动力学; 裂解汽油; 单烯烃

**中图分类号:** O643/TQ53 **文献标识码:** A

## Macrokinetics of olefin hydrogenation in pyrolysis gasoline over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

LI Jian-wei<sup>1</sup>, LI Ying-xia<sup>1</sup>, CHEN Biao-hua<sup>1</sup>, LI Cheng-yue<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-gong<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Box 35#, Beijing 100029, China;

2. Catalyst Division of Lanzhou Petrochemical Institute, Petrochemical Company Limited, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The macrokinetic experiments of olefin hydrogenation in pyrolysis gasoline over an industrial Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were carried out in an integral tubular fixed-bed reactor under the following conditions: 2.0 MPa ~ 4.0 MPa, 524 K ~ 644 K, H<sub>2</sub>/pyrolysis-gasoline molar ratio 1.5 ~ 3.5 and the partial pressure at reactor inlet for cyclopentene, 3-ethyl-1-pentene, styrene and 1-hexene 0.87 kPa ~ 5.60 kPa, 1.09 kPa ~ 7.01 kPa, 1.14 kPa ~ 7.35 kPa and 0.25 kPa ~ 0.97 kPa, respectively. By means of Powell optimal method and Merson integral method, the power-law type macrokinetic models of catalytic hydrogenation of olefin in pyrolysis gasoline were developed, and a good agreement with experimental data and those calculated by the kinetic models estimated was obtained. The reaction orders of cyclopentene, 1-hexene, styrene and 3-ethyl-1-pentene were 1.725, 0.685, 0.7 and 0.655, respectively. And the activation energies of hydrogenation reaction of theirs were 63 455 J·mol<sup>-1</sup>, 61 781 J·mol<sup>-1</sup>, 52 105 J·mol<sup>-1</sup> and 54 181 J·mol<sup>-1</sup>, respectively. The Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst here shows a good catalytic activity for 1-hexene hydrogenation, a better activity for the hydrogenation of cyclopentene, 3-ethyl-1-pentene and styrene, but a poor activity for 1-heptene hydrogenation. The favorable operating pressure is about 3.5 MPa for this catalyst.

**Key words:** catalytic hydrogenation; kinetics; pyrolysis gasoline; olefin

李建伟等<sup>[1]</sup>对裂解汽油加氢脱硫宏观动力学进行了研究, 建立的动力学模型对加氢脱硫反应器的优化设计和操作有一定的指导作用。二段加氢反应器在完成加氢脱硫反应的同时, 伴随着单烯烃催化加氢饱和反应的发生。工业反应器内存在

30 °C ~ 80 °C 的绝热温升<sup>[2~4]</sup>表明, 二段加氢反应器内的单烯烃加氢饱和是不容忽视的反应, 其反应热引起的温度变化必将对加氢脱硫过程和加氢反应器的性能产生影响<sup>[1, 2, 5~7]</sup>。尽管研究者意识到该问题的存在, 但很少有人对裂解汽油二段加氢反应器

收稿日期: 2005-03-11; 修回日期: 2005-12-27。

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0117); 中国石油天然气集团公司资助 (990813-19)。

联系作者: 陈标华, E-mail: chenbh@mail.buct.edu.cn。

作者简介: 李建伟 (1964-), 男, 河南禹州人, 博士, 教授, 化学工程专业。E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn。

内、单烯烃催化加氢过程的反应动力学特性进行较为系统的研究,这不仅造成了二段加氢反应器温度分布预测和控制上的困难,而且也是裂解汽油加氢脱硫工程应用基础研究上的不足和缺陷<sup>[5]</sup>。

本文在前期工作<sup>[1]</sup>的基础上,展开 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上单烯烃催化加氢饱和的宏观反应特性实验研究,并建立相应的动力学模型,为二段加氢脱硫反应器的优化设计和操作最优化奠定更为完善的工程应用基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置与催化剂处理

实验所用催化剂的基本特征参数、升温硫化和老化处理方法、宏观动力学实验流程及其实验控制方法同文献[1]。实验过程中,为保证催化剂活性组分良好的硫化状态(活性态),所有实验条件下的反应器入口原料油均配入  $1\ 100 \times 10^{-6}$  的噻吩;同时,为更清晰考察粒内扩散和化学动力学过程对单烯烃催化加氢的综合效应,所有实验均在  $18\ 500\ \text{h}^{-1}$  以上的高空速下进行。

裂解汽油中的单烯烃组成分析在 SP-3420 型气相色谱仪 FID 检测器上完成,内标法定量。色谱柱为 OV-101 弹性石英毛细管柱 ( $\varphi\ 0.25\ \text{mm} \times 56\ \text{m}$ ); 色谱分析条件为:气室温度  $250\ ^\circ\text{C}$ ,检测器温度  $250\ ^\circ\text{C}$ ,柱箱温度采用程序升温方式  $35\ ^\circ\text{C}$  保持 10 min,再以  $0.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升至  $45\ ^\circ\text{C}$ ,保持 10 min,最后以  $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升至  $180\ ^\circ\text{C}$ ,保持 10 min,进样量  $0.8\ \mu\text{L}$ 。

### 1.2 裂解汽油中单烯烃组成分布测定

为使单烯烃催化加氢动力学更具普适性,对北京燕山石化公司化工一厂和兰州化学工业公司等的裂解汽油二段加氢反应器入口原料油进行了单烯烃组成分布测定。结果表明,加氢脱硫原料油中的单烯烃主要由环戊烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯、1-庚烯和 1-己烯组成(占单烯烃总量的 98% 以上)。以五种单烯烃为基础进行的催化加氢实验可以满足工业要求。

### 1.3 反应条件对单烯烃催化加氢效率的影响

由于五种单烯烃在物理化学性质上存在差异,为使动力学研究更接近和更方便于工业应用,首先以单因素实验法考察了反应温度和反应压力对它们加氢行为的影响,作为动力学研究组分筛选的依据。

温度单因素实验在  $3.0\ \text{MPa}$ 、 $\text{H}_2$ /裂解汽油摩尔比为 3.0 和裂解汽油中环戊烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯、1-庚烯和 1-己烯质量分数分别为 0.439%、0.793%、0.883%、0.353% 和 0.094% 下进行,结果

见图 1 和图 2。

由图 1 可见,随反应温度的增加,反应器出口油品中的环戊烯、3-乙基-1-戊烯和苯乙烯的质量分数迅速降低,1-己烯的质量分数则呈现逐步下降的趋势,但 1-庚烯的质量分数不发生变化。图 2 以反应器出口各单烯烃转化率的变化描述了温度对加氢效果的影响,显然,环戊烯、3-乙基-1-戊烯和苯乙烯的转化率均随温度的增加而迅速增加,1-己烯的转化率也随温度的增加而有较大幅度的提高,但所有温度下的 1-庚烯的转化率均接近于 0。

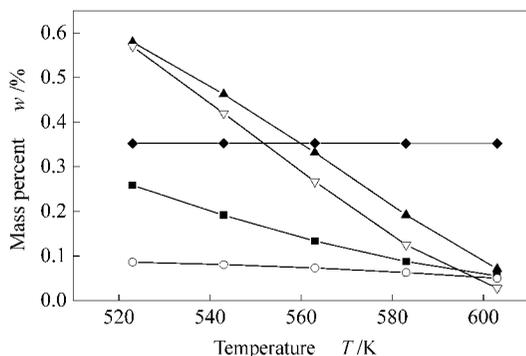


图 1 反应温度对反应器出口油品中单烯烃质量分数的影响

Figure 1 Effect of reaction temperature on the olefin mass percent in pyrolysis gasoline at reactor outlet

■ cyclopentene ; ○ 1-hexene ;  
▲ 3-ethyl-1-pentene ; ▽ styrene ; ◆ 1-heptene

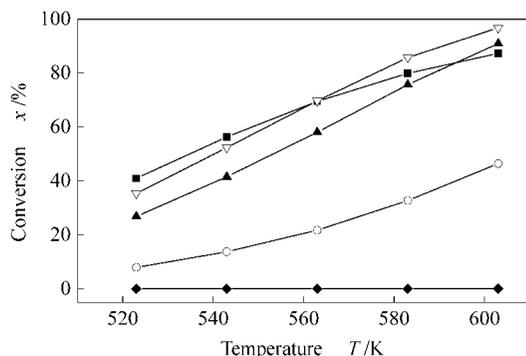


图 2 反应温度对单烯烃转化率的影响

Figure 2 Effect of reaction temperature on the olefin conversion

legends : see Figure 1

压力单因素实验在  $583\ \text{K}$  下进行(其他条件同温度单因素实验),结果见图 3 和图 4。图 3 和图 4 显示,环戊烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯和 1-己烯的转化率随反应压力的增加而提高,但 1-庚烯的转化率始终接近于 0,这与温度效应完全相同。此外,由图 3 和图 4 还可知,当反应压力增加至  $3.5\ \text{MPa}$  以

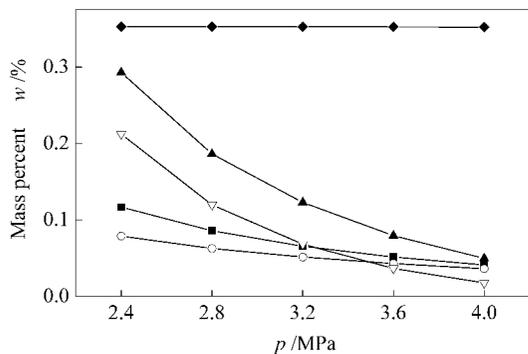


图 3 压力对反应器出口油品中单烯烃质量分数的影响

Figure 3 Effect of pressure on the olefin mass percent in pyrolysis gasoline at reactor outlet

legends : see Figure 1

上时,压力的进一步提高对单烯烃加氢作用没有影响,但却会引起设备投资和操作费用的增加。

综合上述分析可以得出 (1) 实验所用 Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对环戊烯、3-乙基-1-戊烯和苯乙烯加氢具有明显的催化作用;对 1-己烯加氢具有一定的催化作用;但对 1-庚烯加氢基本无催化作用 (2) 从工程应用角度看,实验所用 Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的反应压力控制在 3.5 MPa 左右相对更为适宜,这与文献 [1] 的结果一致。

表 1 Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上单烯烃催化加氢宏观动力学实验数据Table 1 Experimental kinetics-data of catalytic hydrogenation of olefin in pyrolysis-gasoline over Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst

No	$T/\text{K}$	$p/\text{MPa}$	$A_n$	$p_{i,\text{cyc}}/\text{Pa}$	$p_{i,\text{hex}}/\text{Pa}$	$p_{i,\text{epen}}/\text{Pa}$	$p_{i,\text{sty}}/\text{Pa}$	$p_{o,\text{cyc}}/\text{Pa}$	$p_{o,\text{hex}}/\text{Pa}$	$p_{o,\text{epen}}/\text{Pa}$	$p_{o,\text{sty}}/\text{Pa}$
1	573.1	2.0	3.0	870.3	250.7	1 090.2	1 144.0	492.4	166.6	281.5	363.0
2	574.1	3.5	3.0	1 523.0	263.7	1 907.8	2 002.0	426.0	270.8	495.4	230.1
3	573.1	4.0	3.0	1 740.5	301.4	2 180.3	2 288.0	468.6	296.9	274.4	125.2
4	573.8	3.0	1.5	2 088.6	361.7	2 616.4	2 745.6	570.4	369.0	690.9	444.4
5	573.4	2.8	3.0	1 218.4	211.0	1 526.2	1 601.6	413.1	193.5	323.0	575.5
6	523.7	3.0	2.5	4 475.6	775.1	5 606.6	5 883.4	1 985.9	705.0	1271.2	2 868.4
7	542.9	3.0	1.8	5 594.6	968.9	7 008.3	7 354.3	1 424.4	544.2	1 599.6	2 505.3
8	593.3	3.0	3.5	3 481.1	602.9	4 360.7	4 576.0	392.5	581.5	919.4	1 192.5
9	605.1	3.0	3.5	3 481.1	602.9	4 360.7	4 576.0	392.5	493.7	1 048.7	395.4
10	644.6	3.0	3.0	3 916.2	678.2	4 905.8	5 148.0	215.9	230.2	1 387.0	317.7
11	584.2	3.1	3.0	4 046.7	700.8	5 069.3	5 319.6	1 331.5	529.3	1 178.1	786.8
12	543.7	3.0	3.0	3 916.2	678.2	4 905.8	5 148.0	965.2	606.8	1 064.7	2 048.7
13	561.9	3.0	3.0	3 916.2	678.2	4 905.8	5 148.0	678.9	479.8	1 064.1	2 088.4
14	598.5	3.0	1.8	5 594.6	968.9	7 008.3	7 354.3	629.5	796.2	1 668.5	1 168.5
15	597.8	3.0	2.5	4 475.6	775.1	5 606.6	5 883.4	521.5	518.7	1 355.3	766.9
16	597.2	3.0	3.5	3 481.1	602.9	4 360.7	4 576.0	594.7	372.0	1 011.8	782.5

notes :catalyst mass loading 15.5 g

## 2 动力学模型的建立

2.1 动力学模型与模型参数估计 对动力学实验条件覆盖范围内、反应体系的热力学特性分析结果表明<sup>[5]</sup>,实验考察的四种单烯烃加氢饱和反应的平衡转化率均在 98.8% 以上,且均为化学计量独立反

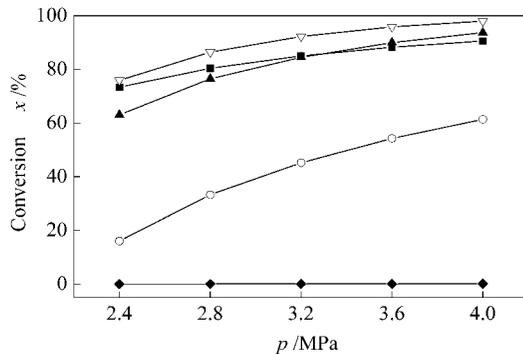


图 4 压力对单烯烃转化率的影响

Figure 4 Effect of pressure on the olefin conversion

legends : see Figure 1

1.4 动力学实验 结合温度和压力单因素实验结果、裂解汽油中单烯烃组成分布测定结果、实验所用催化剂的工业应用条件和动力学实验的要求,确定了动力学实验范围,并以正交设计安排实验。为确保实验条件的稳定性,在达到给定条件后进一步稳定 2 h 左右,然后开始动力学数据的测定。实验过程中定时在相同条件下反复检测催化剂的活性,结果表明,反应器出口液中苯乙烯浓度的相对偏差均不大于 5%,可以认为动力学实验是在催化剂的相对活性稳定期内进行的。表 1 给出了部分动力学实验数据。

应。因此,它们对应的加氢反应均可按不可逆、独立反应处理。为便于工程应用,宏观动力学模型选用式(1)所示的幂函数型速率方程

$$R_s = k_{o,s} \exp(-E_s/R_g T) p_j^{a_j} p_{\text{H}_2}^{b_{\text{H}_2,s}}, \quad (1)$$

其中,  $j = 1 \sim 4$ , 分别表示环戊烯、3-乙基-1-戊烯、

苯乙烯和1-己烯;  $j = 1 \sim 4$  分别表示  $j = 1 \sim 4$  四种组分对应的加氢反应。

由于动力学实验在高空速和高管径/粒径比的条件下进行(详见文献[1]),同时适度的转化率控制和良好的反应器分段补热效果,使得催化剂床层轴向温度趋于均一(部分测定结果见表2)。因此,实验所用积分反应器可用等温一维拟均相反应器数学模型描述。根据反应速率的定义和裂解汽油催化加氢物系的基本物料衡算关系,对任一单烯烃  $j$  进行微分质量衡算可得

$$\frac{dp_j}{dm} = -\frac{P_T}{n_i} \cdot R_s = -\frac{P_T}{n_i} \cdot k_{o_j} \exp(-E_s/R_g T) p_j^{a_j} p_{H_2}^{b_{H_2}}, \quad (2)$$

表2 反应器轴向温度分布

Table 2 Axial temperature distribution of the reactor

No	Temperature T/K											$\Delta T_{\max} / K$	
	Z <sub>0</sub>	Z <sub>20</sub>	Z <sub>40</sub>	Z <sub>60</sub>	Z <sub>80</sub>	Z <sub>100</sub>	Z <sub>110</sub>	Z <sub>120</sub>	Z <sub>130</sub>	Z <sub>140</sub>	Z <sub>150</sub>		Z <sub>165</sub>
2	573	573	573	573	573	573	574	574	575	576	576	576	3
6	523	523	523	523	524	524	524	524	524	524	524	524	1
9	604	604	604	604	604	605	605	605	606	606	607	607	3
10	644	643	643	643	643	643	645	646	646	646	646	647	4

notes: Z—axial coordinate in catalyst bed;  $\Delta T_{\max}$ —maximal axial temperature difference; No—the same label as in Table 1

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^4 (p_{o_j} - p_{c_j})^2 \quad (3)$$

环戊烯加氢:

$$R_{cyc} = 2.786 \times 10^{-9} \exp(-63455/R_g T) p_{cyc}^{1.725} p_{H_2}^{0.862} \quad (4)$$

1-己烯加氢:

$$R_{hex} = 8.405 \times 10^{-6} \exp(-61781/R_g T) p_{hex}^{0.685} p_{H_2}^{0.7} \quad (5)$$

苯乙烯加氢

$$R_{sty} = 1.802 \times 10^{-4} \exp(-52105/R_g T) p_{sty}^{0.7} p_{H_2}^{0.48} \quad (6)$$

3-乙基-1-戊烯加氢:

$$R_{epen} = 6.185 \times 10^{-4} \exp(-54181/R_g T) p_{epen}^{0.655} p_{H_2}^{0.431} \quad (7)$$

2.2 动力学模型的统计检验 利用F统计、复相关指数,以及反应器出口处环戊烯、1-己烯、苯乙烯和3-乙基-1-戊烯分压的模型预测值和实测值相对偏差相结合的方式,对估值模型(4)~(7)的适定性进行严格的检验,结果分别见表3、图5~图8。

由表3可见,估值模型(4)~(7)的复相关指数均大于0.9, F统计量均大于置信域为99%的临界F统计量的10倍。图5~图8则显示,估值模型预测的各单烯烃在反应器出口处的组分分压均与实验值相吻合,且相对偏差大部分在10%以内。因此,估值模型(4)~(7)无论从局部还是从整体上来看都是显著和可信的,将其作为实验所用 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油中单烯烃催化加氢的动力学行

方程(2)和反应器的入口条件组成了一阶常微分方程组的初值问题,只要给定动力学模型参数的初值,就可由相应的数值方法求得反应器出口处的物料组成。利用反应器出口各组分浓度(分压)实验值与计算值之间的偏差信息,以适当的方法对模型参数进行修正和优化,就可获得满足一定精度要求的动力学模型参数的估计值。本文选用变步长 Merson 法积分式(2),参数优化过程采用 Powell 优化法进行,估值所用的目标函数见式(3)。最终建立的环戊烯、1-己烯、苯乙烯和3-乙基-1-戊烯催化加氢宏观动力学模型如式(4)~式(7)所示。

为的描述基础是适宜的。

表3 动力学模型的统计检验

Table 3 Statistical test of kinetic model estimated

Model	L	M-L-1	$\rho^2$	F	$10 \times F_{0.05}$	$10 \times F_{0.01}$
(4)	4	11	0.9689	267.5	33.6	56.7
(5)	4	9	0.9408	198.7	36.3	64.2
(6)	4	15	0.9647	243.7	30.6	48.9
(7)	4	12	0.9502	201.6	32.6	54.1

L—number of parameters; M—number of experiments;

$\rho^2$ —complex correlative index; F—fisher's valve

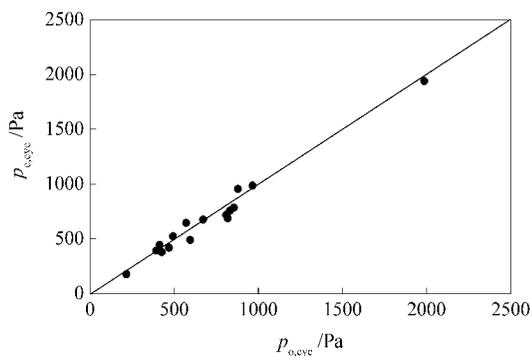


图5 反应器出口处环戊烯分压模型预测值与实验值的比较

Figure 5 Comparison between the observed and the calculated of cyclopentene partial pressure at reactor outlet

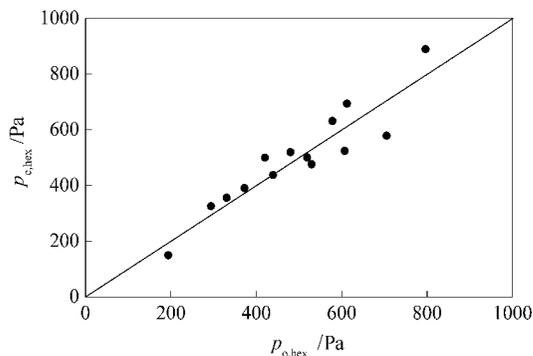


图6 反应器出口处1-己烯分压模型预测值与实验值的比较

Figure 6 Comparison between the observed and the calculated of 1-hexene partial pressure at reactor outlet

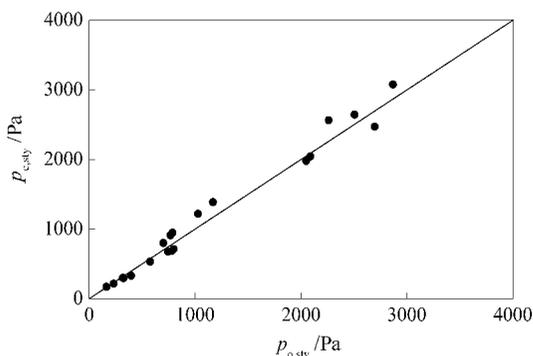


图7 反应器出口处苯乙烯分压模型预测值与实验值的比较

Figure 7 Comparison between the observed and the calculated of styrene partial pressure at reactor outlet

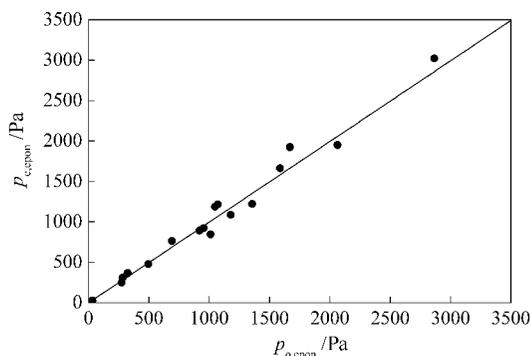


图8 反应器出口处3-乙基-1-戊烯分压模型预测值与实验值的比较

Figure 8 Comparison between the observed and the calculated of 3-ethyl-1-pentene partial pressure at reactor outlet

### 符号说明：

- $a_{j,s}$ —物种  $j$  在第  $s$  个反应中的反应级数；  
 $a_{H_2,s}$ —氢在第  $s$  个反应中的反应级数；  
 $A_n$ —氢/裂解汽油摩尔比； $E$ —活化能  $J \cdot mol^{-1}$ ；  
 $k_o$ —前指因子,  $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-(a_{j,s} + b_{H_2,s})}$ ；  
 $m$ —催化剂质量  $g$ ； $M$ —实验次数；  
 $n$ —反应器入口总摩尔流量  $mol \cdot h^{-1}$ ；  
 $p_T$ —系统总压  $Pa$ ； $p$ —组分分压  $Pa$ ；  
 $R$ —反应速率  $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ；  
 $R_g$ —气体常数  $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ；  
 $T$ —反应温度  $K$ ；  
 下标  
 cyc—环戊烯；epen—3-乙基-1-戊烯；  
 hex—1-己烯；sty—苯乙烯；  
 i—反应器入口, 实验值；o—反应器出口, 实验值；  
 c—反应器出口, 计算值；s—第  $s$  个反应

### 参考文献：

- [1] 李建伟, 李英霞, 陈标华, 李成岳, 张小工. 裂解汽油中噻吩硫在 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的加氢宏观动力学[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5): 576-581.  
 (LI Jian-wei, LI Ying-xia, CHEN Biao-hua, LI Cheng-yue, ZHANG Xiao-gong. Macrokinetics for catalytic hydrogenation of thiophenic sulfides in pyrolysis gasoline over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(5): 576-581.)
- [2] 刘瑞成. 裂解汽油第二段加氢脱硫催化剂 8602B 的性能及其工业应用[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(3): 4-9.  
 (LIU Rui-cheng. Performance and commercial application of second-stage hydrodesulfurization catalyst 8602B for pyrolysis gasoline[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1994, 25(3): 4-9.)
- [3] HATANAKA S, YAMADA M, SADAKANE O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline :2 The difference between HDS active and olefin hydrogenation active sit[ J ]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(12): 5110-5117.
- [4] HATANAKA S, YAMADA M, SADAKANE O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline :3 Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization on the Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified by coking pretreatment[ J ]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(5): 1748-1754.
- [5] 屈锦华. 裂解汽油加氢脱硫本征动力学[D]. 北京: 北京化工大学, 2001.  
 (QU Jin-hua. Intrinsic kinetics of hydrodesulfurization of pyrolysis gasoline[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2001.)
- [6] SHAFIR R, HUTCHINGS G J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: An overview[ J ]. Catal Today, 2000, 59(3-4): 423-442.
- [7] ANDERSSON P-O F, PIRJAMALI M, JÄRÄS S G, BOUTONNET-KIZLING M. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline[ J ]. Catal Today, 1999, 53(4): 565-573.