

马来酸酐法分析煤基液体产品二烯值的可行性研究

索 娅,朱豫飞

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘 要:为研究马来酸酐法测定煤基液体产品中共轭二烯烃含量的可行性,考察了煤焦油、脱酚煤焦油、酚类物质和费托油中醇类物质对马来酸酐法分析煤基液体产品中二烯值的影响,结果表明,试验中低温煤焦油样品的二烯值为 15.17 g/100 g,经过脱酚处理的煤焦油样品二烯值显著降低,为 5.65 g/100 g,而苯酚、甲酚、二苯酚等酚类物质对马来酸酐法测定结果没有明显影响,说明煤焦油中其他酸性组分对马来酸酐法测定的二烯值结果影响很大。费托油中的醇类物质可与马来酸酐发生反应,对马来酸酐法测定的结果影响较大。因此马来酸酐法不适用于费托油中共轭二烯烃含量的测定。

关键词:马来酸酐法;煤基液体产品;共轭二烯烃;二烯值

中图分类号:TQ52

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)04-0112-05

Feasibility of maleic anhydride method in determining diene value of coal-based liquid product

SUO Ya,ZHU Yufei

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy,Beijing 102209,China)

Abstract:In order to study the feasibility of maleic anhydride method in determining conjugated dienes content of coal-based liquid product,the influence of phenols in coal tar,coal tar free of phenol,phenolics and alcohols in Fischer-Tropsch oil on maleic anhydride method determining diene value were investigated. The results showed that,the diene value of mid-low temperature coal tar was 15.17 g/100 g, through dephenolization,the diene value was 5.65 g/100 g. Phenol,cresol,dimethyl phenol had no obvious effects on maleic anhydride method. Both of other acidic components in coal tar and alcohols in Fischer-Tropsch oil had significant effects on determination results. The alcohols in Fischer-Tropsch oil could react with maleic anhydride,so the maleic anhydride method was not suitable for determination of diene value in Fischer-Tropsch oil.

Key words:maleic anhydride method;coal-based liquid product;conjugated dienes;diene value

0 引 言

煤基液体产品与传统原油相比含有更多的不饱和和烃,尤其是共轭二烯烃。由于共轭二烯烃极不稳定,受热后易发生 Diels-Alder 环化反应和聚合反应而形成大分子化合物^[1],在后序的加氢工艺中极易引起设备结焦,产生积炭覆盖催化剂的活性中心而引起催化剂失活。通过对已运行加氢装置中结焦原因的分析,烯烃和二烯烃是结焦生成物的前身,其含量对结焦速率影响很大,较高的烯烃、二烯烃含量是

造成加氢装置(反应器、换热器等)结焦、催化剂失活的主要原因之一^[2-4]。因此,如何测定煤基油品中的共轭二烯烃含量就显得尤为重要,关系到在整套煤基液体产品加氢工艺设计中是否采用预加氢工艺。油品中共轭二烯烃的分析方法主要有马来酸酐法、化学法与气相色谱法联合、光学法和极谱法等^[5]。徐亚贤等^[6]采用马来酸酐法对汽油中的共轭二烯烃可靠性进行研究,认为马来酸酐法不能准确测定共轭二烯烃含量;王保宇等^[7]采用预柱反应的毛细管气相色谱法分析汽油中的共轭二烯烃;徐

收稿日期:2015-07-13;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.023

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A203)

作者简介:索 娅(1981—),女,内蒙古呼和浩特人,工程师,硕士,从事煤焦油加氢、气流床煤气化等方面的科研工作。E-mail:sony615@126.com

引用格式:索 娅,朱豫飞.马来酸酐法分析煤基液体产品二烯值的可行性研究[J].洁净煤技术,2016,22(4):112-116.

SUO Ya,ZHU Yufei. Feasibility of maleic anhydride method in determining diene value of coal-based liquid product[J]. Clean Coal Technology, 2016,22(4):112-116.

亚贤等^[8-10]开展了化学反应与气相色谱联合、紫外分光光度法测定油品中共轭二烯烃的研究,认为这些方法更为准确快速;蔡军^[11]在化学反应和气相色谱法联用的基础上,利用质谱法研究了共轭二烯烃的类型分布和含量;王勇等^[12]采用红外光谱法,肖光等^[13]采用一阶导数分光光度法,王小伟等^[14]采用极谱法对汽油中的二烯烃含量进行测定。目前很多科研院校在研究快速准确的共轭二烯烃分析方法,并取得了成果,但均为实验室研究,各实验室的分析方法也不相同,还没有一个统一的标准。而马来酸酐法为 ASTM 标准方法,是测定共轭二烯烃含量的经典方法,普遍用于工业生产中石油基油品中二烯值工艺过程的控制分析。该法是基于共轭二烯烃与顺丁烯二酸酐(俗名马来酸酐)的特性反应,即 Diels-Alder 双烯合成反应,用过量的马来酸酐与共轭二烯烃反应,未反应的马来酸酐水解成马来酸,再用 NaOH 溶液滴定马来酸,然后根据 NaOH 溶液的用量计算出二烯值或共轭二烯烃的含量。二烯值的定义是 100 g 样品中与马来酸酐反应的碘当量的克数(g/100 g),本文均以二烯值为测定目标。笔者选用催化裂化汽油、煤焦油、脱酚煤焦油、费托油、苯酚、间甲酚、对甲酚、对苯二酚、异丙醇为样品,采用马来酸酐法测定二烯值,以期研究马来酸酐法对于煤基液体产品中二烯值分析的适用性及其影响因素。

1 试 验

1.1 试验仪器和试剂

回流装置为直管冷凝器、250 mL 锥形瓶和 IKA 平板加热器;分液仪器为 250 mL 梨形分液漏斗、滴定杯;分析仪器为梅特勒 T90 自动电位滴定仪,电极为 pH 玻璃复合电极 DG115-SC。

试剂有马来酸酐、甲苯、苯酚、间甲酚、对甲酚、对苯二酚、异丙醇、环己烷、NaOH、邻苯二甲酸氢钾,均为分析纯;样品有催化裂化汽油、<350 °C 中低温煤焦油和费托油。

1.2 溶液的配制

马来酸酐甲苯溶液:将 30 g 马来酸酐溶解在热甲苯中,冷却后转移至 500 mL 容量瓶中,用甲苯稀释至 500 mL,并在使用前用定性滤纸过滤。

异丙醇环己烷溶液:取一定量的异丙醇,分别配制成 10% 和 30% 的环己烷溶液。

NaOH 溶液:取一定量 NaOH,用去 CO₂ 水分别配制成 1.0 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,同时取 0.5

和 0.1 g 邻苯二甲酸氢钾,分别加入 100 mL 去 CO₂ 水配置成标准溶液,用邻苯二甲酸氢钾溶液在电位滴定仪上最终标定 NaOH 溶液的浓度。

1.3 试验方法

在锥形瓶中称取 5 ~ 10 g 样品,加入 20 mL 过滤后的马来酸酐甲苯溶液,与冷凝管连接,加热至轻微沸腾并回流 3 h;冷却后加入 5 mL 去离子水将未反应的马来酸酐水解成马来酸,再加热回流 15 min;冷却后再加入 5 mL 甲基叔丁基醚和 20 mL 去离子水,并将溶液全部倒入分液漏斗,之后分别用甲基叔丁基醚和去离子水反复清洗锥形瓶和油样 3 ~ 5 次,并用分液漏斗分离出水样;将水样在电位滴定仪上用 1.0 或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,滴定时采用等当点滴定方法。如二烯值大于 1.2 g/100 g 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定,小于 1.2 g/100 g 则用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定。试验流程如图 1 所示。

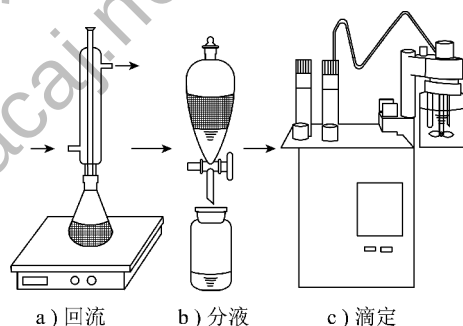


图 1 马来酸酐法测定二烯值试验流程

Fig. 1 Experiment process of determining diene value with maleic anhydride method

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐法测定石油基产品中的二烯值

马来酸酐法是在石油基油品的基础上开发的分析标准。为验证整套试验仪器的可靠性,本文先选用石油基的催化裂化汽油为样品,验证采用马来酸酐法测定二烯值的重复性、再现性,并与同一样品外送分析结果(外送样品的测定方法与本试验方法相同)对比,证明在该装置上进行二烯值测定的可靠性。催化裂化汽油在试验仪器上测定的二烯值结果见表 1。由表 1 可知,在本试验仪器上进行的催化裂化汽油二烯值 3 次测定结果分别为 0.76、0.68、0.71 g/100 g,误差值小于 0.1 g/100 g,均符合 ASTM 标准方法中的允许误差值,平行性好,结果稳定。本试验仪器上测定的二烯值平均值为 0.72

g/100 g,外送样品的测定值为 0.70 g/100 g,结果相近。证明了本试验仪器的重复性、再现性及可靠性,保证了后续试验结果的可信度。

表 1 马来酸酐法测定催化裂化汽油的二烯值
Table 1 Determination of diene value in FCC gasoline by maleic anhydride method

样品	空白样平均	样品质	滴定体	二烯值/(g·(100 g) ⁻¹)	
	体积/mL	量/g	积/mL	本试验	外送样品
1	24.379	9.760	23.795	0.76	—
2	24.379	7.230	23.996	0.68	
3	24.379	7.050	23.987	0.71	
平均值				0.72	0.70

注:二烯值=(空白样体积-样品体积)×1.004×12.69/样品质量;空白样为未加入任何样品的马来酸酐甲苯溶液,空白样平均体积是多次试验滴定后消耗的 NaOH 溶液体积的平均值;滴定体积为催化裂化汽油样品消耗的 NaOH 溶液体积。

2.2 酚类物质对马来酸酐法分析二烯值的影响
煤基液体产品包括煤焦油、费托油、直接液化油。其中煤焦油与石油基油品相比含有更多的酚类组分,尤其是在中低温煤焦油中,酚类组分含量高达

30%以上,最高可接近 50%,而石油基油品中几乎不含酚类组分。因此,为考察石油基油品二烯值常用的马来酸酐法是否适用于煤焦油,研究酚类物质对马来酸酐法分析二烯值的影响。

本文以苯酚、<350℃中低温煤焦油和脱酚后煤焦油为样品,按照 1.3 中试验方法进行多次重复性的二烯值分析试验,具体见表 2。煤焦油脱酚的方法为用 10%的 NaOH 溶液与煤焦油混合生成中性钠盐,由于钠盐和脱酚油存在密度差而进行分离,再将脱酚后分离出的油用去离子水清洗 3 次。

由表 2 可知,试验结果同样满足标准方法中的允许误差,具有较好的重复性和再现性。该中低温煤焦油的二烯值为 15.17 g/100 g,<350℃中低温煤焦油的平均相对分子质量约为 196,根据二烯值的定义可将二烯值换算为质量分数,则该样品中的共轭二烯烃含量为 11.7%,相比石油基油品来说很高。而脱酚后煤焦油二烯值平均值为 5.65 g/100 g,明显低于未脱酚处理过的煤焦油,说明经过 NaOH 处理后,煤焦油中的酸性组分对二烯值测定有很大影响。

表 2 马来酸酐法测定苯酚、煤焦油的二烯值
Table 2 Determination of diene value in phenol and coal tar by maleic anhydride method

样品	序号	空白样平均	样品质	滴定体	二烯值/	二烯值平均值/
		体积/mL	量/g	积/mL	(g·(100 g) ⁻¹)	(g·(100 g) ⁻¹)
苯酚	1	24.379	8.949	24.001	0.539	0.54
	2	24.379	8.973	23.997	0.543	
	3	24.379	9.986	23.952	0.546	
煤焦油	1	24.379	8.005	15.010	14.941	15.17
	2	24.379	7.431	15.524	15.213	
	3	24.379	7.857	14.927	15.358	
脱酚煤焦油	1	24.379	6.203	21.688	5.538	5.65
	2	24.379	5.595	21.857	5.754	
	3	24.379	5.985	21.723	5.665	

为研究该二烯值结果是否受到酚类组分的影响,选取苯酚、间甲酚、对甲酚和对二苯酚 4 种低级酚的纯物质为样品,分别进行马来酸酐法二烯值分析试验,结果见表 3。选取的 4 种酚类物质分别含有 1 或 2 个羟基,由于受苯环的影响,酚羟基性质与醇羟基、水羟基有很大差别,酚羟基与苯环之间的键能很大,因此不易与马来酸酐发生反应,故试验所选低级酚对马来酸酐法测定二烯值的方法影响不大。

表 3 马来酸酐法测定酚类物质和煤焦油的二烯值
Table 3 Determination of diene value in phenols and coal tar by maleic anhydride method

样品	二烯值平均值/(g·(100 g) ⁻¹)
苯酚	0.54
间甲酚	0
对甲酚	0
对二苯酚	0.65
<350℃中低温煤焦油	15.17

由表 3 可知,4 种低级酚样品的二烯值平均值都小于 1 g/100 g,其中,间甲酚与对甲酚没有得出二烯值,说明低级酚类组分并未明显影响煤焦油二烯值的测定。但试验中得到的煤焦油二烯值明显高于石油基油品,是否为共轭二烯烃发生加成反应造成的结果仍不能确定。由于煤焦油中的组分相较于石油基油品更为复杂,除了酚类组分外,是否还有其他石油基油品中没有的组分对马来酸酐法测定二烯值产生影响,还需进一步试验研究。

2.3 醇类物质对马来酸酐法分析二烯值的影响

煤基液体产品相较于石油基油品中含有更多的含氧化合物,煤焦油中含有大量酚类组分,醇类组分含量较少,而费托油则含有更多的醇类组分。因此,为考察马来酸酐法用于测定煤基液体产品中二烯值的可行性,还需研究费托油中的醇类物质是否对该方法产生影响。

以费托油原料油为样品,采用 1.3 中试验步骤,对费托油进行了二烯值分析,具体见表 4。由表 4 可知,费托油原料油的二烯值为 19.03 g/100 g,费托油原料油中的醇含量约为 11%。随后选取不同加氢程度的费托油 A、B 为样品,A 的醇含量为 5%~6%,B 的醇含量为 0。加氢后费托油 A 的二烯值为 6.38 g/100 g,而加氢后费托油 B 的二烯值为 0。

表 4 马来酸酐法测定费托油及醇类物质的二烯值
Table 4 Determination of diene value in alcohols and Fischer-Tropsch oil by maleic anhydride method

样品	醇含量/%	二烯值平均值/(g·(100 g) ⁻¹)
费托油原料油	11	19.03
加氢后费托油 A	5~6	6.38
加氢后费托油 B	0	0
10% 异丙醇	10	4.10
30% 异丙醇	30	18.89

为证明不同加氢程度的费托油二烯值的变化是由醇类组分引起,将分析纯的异丙醇与环己烷混合分别配制 10% 和 30% 异丙醇溶液进行验证试验。由表 4 可知,10% 异丙醇的二烯值平均为 4.10 g/100 g,30% 异丙醇的二烯值平均为 18.89 g/100 g,证明了醇类物质的存在对马来酸酐法测定二烯值有显著影响。因此,马来酸酐法不适用于含有醇类组分的费托油中二烯值的测定。醇含量约 11% 的费托油原料油的二烯值为

19.03 g/100 g,远高于 10% 异丙醇的二烯值 4.10 g/100 g,表明除了醇以外仍有其他组分与马来酸酐发生反应,有机酸也可能是影响因素之一。

3 结 论

1)煤焦油中的苯酚、甲酚、对苯二酚等低级酚对马来酸酐法测定结果没有明显影响,但煤焦油的二烯值很高,平均值为 15.17 g/100 g,而用 10% NaOH 溶液脱酚处理后的煤焦油二烯值显著降低,为 5.65 g/100 g,说明煤焦油中其他酸性组分对马来酸酐法测定的二烯值产生影响,具体影响因素仍需研究。

2)费托油中的醇类组分可与马来酸酐发生醇解反应,对马来酸酐法测定二烯值的结果影响较大,因此现有的 ASTM UOP 326—2008《马来酸酐加成反应测定二烯值》不适合直接用于费托油中共轭二烯烃含量的测定。

参考文献(References):

[1] 袁德明,程华进,廖克俭. 预加氢反应对焦化汽油加氢精制的影响[J]. 石化技术与应用,2008,26(5):460-462.
Yuan Deming, Chen Huajin, Liao Kejian. Effect of pre-hydrogenation on coker gasoline hydrofining[J]. Petrochemical Technology & Application, 2008, 26(5):460-462.

[2] 李 明. 焦化汽油加氢精制装置结焦原因分析及对策[J]. 中国石油和化工标准与质量,2012,33(8):45.
Li Ming. The coking reason and solution of coker gasoline in hydro-refining unit[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2012, 33(8):45.

[3] 姜 恒,宫 红,王 锐. 焦化汽油加氢催化剂床层结垢机理分析[J]. 齐鲁石油化工,2004,32(1):63-64.
Jiang Heng, Gong Hong, Wang Rui. The mechanism of coking in hydrogenation catalyst bed for coker gasoline[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2004, 32(1):63-64.

[4] 佟德群. 影响焦化汽油加氢装置长周期运转的因素及解决措施[J]. 当代化工,2007,36(5):455-456.
Tong Dequn. The problem and solution of coker gasoline hydrogenation device working for long term[J]. Contemporary Chemical Industry, 2007, 36(5):455-456.

[5] 徐亚贤. 油品中共轭二烯烃的测定[J]. 石油化工高等学校学报,1994,7(2):36-39.
Xu Yaxian. Determination of the conjugated dienes content in petroleum products[J]. Journal of Petrochemical Universities of Sinopec, 1994, 7(2):36-39.

[6] 徐亚贤,徐 磊,孙 梅,等. 马来酸酐法分析汽油中共轭二烯烃可靠性探讨[J]. 石油化工高等学校学报,1994,7(3):21-23.
Xu Yaxian, Xu Lei, Sun Mei, et al. The study on the reliability

- of maleic anhydride method in determinating conjugated dienes in gasoline[J]. Journal of Petrochemical Universities of Sinopec, 1994, 7(3): 21-23.
- [7] 王保宇, 张家洪. 预柱反应的毛细管气相色谱法分析汽油中的共轭二烯烃[J]. 色谱, 1990, 8(3): 166-169.
- Wang Baoyu, Zhang Jiahong. Determination of the conjugated dienes content in gasoline by gas chromatography[J]. Chromatography, 1990, 8(3): 166-169.
- [8] 徐亚贤, 曲海波, 常勇, 等. 双烯合成反应与气相色谱法联合测定油品中共轭二烯烃含量的研究 I: 填充柱气相色谱法[J]. 色谱, 1995, 13(1): 56-58.
- Xu Yaxian, Qu Haibo, Chang Yong, et al. Study on the method for determination of content of conjugated dienes in petroleum products by the combination of diene synthesis reaction with gas chromatography I: packed column gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995, 13(1): 56-58.
- [9] 徐亚贤, 张龙, 刘煜, 等. 化学反应和气相色谱法联合测定含烯汽油中共轭二烯烃含量[J]. 石油化工, 1998, 27(5): 352-355.
- Xu Yaxian, Zhang Long, Liu Yu, et al. Determination of conjugated dienes in petroleum products by the combined method of chemical reaction with gas chromatography[J]. Petrochemical Technology, 1998, 27(5): 352-355.
- [10] 徐亚贤, 张龙, 刘煜, 等. 紫外分光光度法测定油品中的共轭二烯烃[J]. 石油化工, 1999, 28(10): 704-708.
- Xu Yaxian, Zhang Long, Liu Yu, et al. Determination of conjugated dienes in petroleum products by ultraviolet spectrophotometry[J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(10): 704-708.
- [11] 蔡军. DCC 轻汽油中共轭二烯烃的类型分布和含量的测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(S1): 214-215.
- Cai Jun. Determination of conjugated dienes in DCC light gasoline[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2001, 20(S1): 214-215.
- [12] 王勇, 陈海, 刘文. 红外光谱快速测定裂解汽油双烯值[J]. 现代科学仪器, 2007(6): 105-107.
- Wang Yong, Chen Hai, Liu Wen. Determination of diene value in cracking gasoline by infrared sepectrophotpmetry[J]. Modern Scientific Instruments, 2007(6): 105-107.
- [13] 肖光, 李萍, 高月梅, 等. 一阶导数分光光度法测定汽油中共轭二烯烃[J]. 光谱实验室, 2001, 18(4): 527-531.
- Xiao Guang, Li Ping, Gao Yuemei, et al. Determination of conjugated diene in gasoline by the first derivative spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2001, 18(4): 527-531.
- [14] 王小伟, 田松柏. 极谱法测定汽油中共轭二烯烃的含量[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(4): 56-61.
- Wang Xiaowei, Tian Songbai. Determination of conjugated dienes in gasoline by polarographic method[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008, 39(4): 56-61.
- [15] 孙霞, 吴益梅, 王琪瑶. 碱溶粉煤灰对废水中六价铬的吸附试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(10): 124-128.
- Sun Xia, Wu Yimei, Wang Qiyao. Experiment study on alkaline dissolved fly ash to adsorb hexavalent chromium waste water[J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(10): 124-128.
- [16] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护, 2006, 22(2): 42-44.
- Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006, 22(2): 42-44.
- [17] 孙霞, 吴益梅, 王琪瑶. 碱溶粉煤灰对废水中六价铬的吸附试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(10): 124-128.
- Sun Xia, Wu Yimei, Wang Qiyao. Experiment study on alkaline dissolved fly ash to adsorb hexavalent chromium waste water[J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(10): 124-128.
- [18] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护, 2006, 22(2): 42-44.
- Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006, 22(2): 42-44.

(上接第 41 页)

- [13] 杨建利, 杜美利, 白彬, 等. 粉煤灰制备聚硅酸铝铁絮凝剂及对煤泥水的处理[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(7): 123-125.
- Yang Jianli, Du Meili, Bai Bin, et al. Polyferric silicate flocculant prepared with fly ash and treatment of slurry water[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(7): 123-125.
- [14] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护, 2006, 22(2): 42-44.
- Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash a

(上接第 88 页)

- [10] 张磊, 刘文礼, 门东坡. 煤岩显微组分测定方法的研究现状及几点建议[J]. 煤炭工程, 2013, 45(4): 97-99.
- Zhang Lei, Liu Wenli, Men Dongpo. Study status on measuring method of coal maceral and proposals[J]. Coal Engineering, 2013, 45(4): 97-99.
- [11] 李媛. 有机煤岩显微组分分布赋存及解离规律研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 21-24.
- Li Yuan. Distribution occurrence and dissociation law of organic anthracology maceral. [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 21-24.
- [12] 白永建, 许德平, 王永刚. 煤岩显微类型对成焦性能的影响[J]. 燃料与化工, 2013, 44(1): 13-16.
- Bai Yongjian, Xu Deping, Wang Yonggang. Effect of microlithotype of coal on coking property[J]. Fuel & Chemical Processes, 2013, 44(1): 13-16.
- [13] 白永建, 田波, 闫贵宝, 等. 不同煤阶煤焦炭显微结构与热性质的研究[J]. 燃料与化工, 2011, 42(6): 20-23.
- Bai Yongjian, Tian Bo, Yan Guibao, et al. Study on the microstructures and thermal properties of coke produced from different ranks of coals[J]. Fuel & Chemical Processes, 2011, 42(6): 20-23.
- [14] 杨俊和, 杜鹤桂, 钱湛芬, 等. 焦炭的粒焦反应性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1999, 20(3): 286-289.
- Yang Junhe, Du Hegui, Qian Zhanfen, et al. Reactivity of particulate coke[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 1999, 20(3): 286-289.