

# 煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化的可行性研究

苗 强

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

**摘要:**为获得经济的燃料油,论述了重油减黏裂化工艺现状及煤焦油与生物质油加工处理工艺现状,分析了煤焦油、生物质油和重油的减黏裂化机理,研究了煤焦油、生物质油与重油的共减黏裂化工艺的技术可行性。结果表明,减黏裂化工艺主要处理来自石油的重油,煤焦油和生物质油则主要靠加氢裂化来进行轻化和精制处理。煤焦油和生物质油中有机含氧化合物和氧含量明显高于来自石油的重油。煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化可实现反应互补,利用煤焦油、生物质油中有机含氧化合物的有机含氧官能团裂解产生的氢质子和游离基碎片,可有效防止重油在减黏裂化时发生聚合反应,减轻结焦,降低燃料液体产物黏度。煤焦油、生物质油与重油的共减黏裂化不仅可提升煤焦油、生物质油和重油的品位,获得更多的轻质油品馏分,还能降低煤焦油、生物质油和重油的综合加工处理成本。

**关键词:**煤焦油;生物质油;重油;有机含氧官能团;共减黏裂化

**中图分类号:**TQ52      **文献标志码:**A      **文章编号:**1006-6772(2015)03-0075-04

## Feasibility study of co-vis breaking to coal tar or biomass-oil and heavy oil

MIAO Qiang

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

**Abstract:** In order to obtain lower-priced fuel oil, the feasibility of process for co-vis breaking to coal tar or biomass-oil and heavy oil was explored. The vis-breaking technology was mainly used for processing heavy oil from fossil oil, coal tar and biomass-oil mainly depended on the hydro-cracking of light and refined processing. By studying the mechanism of vis breaking to coal tar or biomass-oil and heavy oil, it was concluded that their reaction on vis-breaking had complementary advantages if they were subjected to co-vis breaking. More organic oxygen functional group were presented in coal tar or biomass-oil, they could become hydrogen donors and /or small free radical fragments generators with small molecular weight during vis breaking, the hydrogen donors and/or small free radical fragments were benefit to vis breaking to coal tar or biomass-oil and vis breaking to heavy oil. The co-vis breaking of coal tar or biomass-oil and heavy oil could improve the quality of coal tar, biomass oil and heavy oil, and get more light oil fraction, it also could greatly reduce the comprehensive processing treatment cost of coal tar or biomass-oil and heavy oil.

**Key words:** coal tar; biomass-oil; heavy oil; organic oxygen functional group; co-vis breaking

## 0 引 言

减黏裂化是一种已知的石油炼制工艺。减黏裂化过程包括渣油或残余馏分的重油被裂解或热解,以生产黏度较低的产物,由此减少将渣油变为燃料油所需的调和油品(又称切割馏分)的数量。减黏

裂化炉的重油或渣油入料通常由减压渣油、常压渣油、糠醛提炼物、丙烷脱沥青焦油和催化裂化残渣等物质的一种或多种炼制物流组成。在典型的减黏裂化工艺中,重油或渣油入料经过加热器,在 450 ~ 7000 kPa 下被加热至 425 ~ 525 ℃。反应后的裂解产物用蒸汽闪蒸,以便在顶部将其分馏为轻质蒸馏

收稿日期:2014-10-14;责任编辑:白娅娜      DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.020

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(GB9300110001)

作者简介:苗 强(1965—),男,山西岢岚人,副研究员,硕士,从事煤化工方面的知识产权研究工作。E-mail:miaoqiang@nicenergy.com

引用格式:苗 强.煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化的可行性研究[J].洁净煤技术,2015,21(3):75-78,82.

MIAO Qiang. Feasibility study of co-vis breaking to coal tar or biomass-oil and heavy oil[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 75-78, 82.

顶部产物(包括汽油的石脑油)和轻质柴油底部残留物,而这些液态底部残留物又被减压馏分成重质柴油馏分和渣油。Rollmann等<sup>[1]</sup>通过加入一定量无机硫化物,如碱金属或碱土金属硫化物和 $H_2S$ 来抑制重油或渣油减黏裂化过程中,原料油中微量金属导致的明显焦化。减黏裂化工艺可使约30%渣油转化为轻质产物,但也有文献记载采用固体颗粒作生焦载体时,减黏裂化原料525℃馏分的质量转化率可达50%甚至更多<sup>[2]</sup>。煤焦油和生物质油是煤、生物质在热解、干馏或气化过程中得到的一种黏稠状的液态产物。但鲜见有关煤焦油和生物质油减黏裂化处理的文献。与石油的渣油和重油相比,中低温煤焦油和生物质油含有大量有机含氧化合物,如中低温煤焦油中仅酚及其衍生物含量达10%~30%<sup>[3]</sup>,这些有机含氧化合物严重影响煤焦油和生物质油的品位和稳定性,加工利用时必须除去。同时煤焦油和生物质油中的有机含氧化合物在重油减黏裂化过程中会发挥类似于供氢或临氢的作用,共减黏裂化时,可同时提升煤焦油、生物质油和重油的品位,并获得更多的轻质油品馏分,还能降低煤焦油、生物质油和重油的综合加工处理成本。鉴于此,笔者论述了重油减黏裂化工艺现状及煤焦油与生物质油加工处理工艺现状,分析了煤焦油、生物质油和重油的减黏裂化机理,研究了煤焦油、生物质油与重油的共减黏裂化工艺的技术可行性,以期实现煤焦油、生物质油和重油的高效利用。

## 1 重油减黏裂化工艺现状

减黏裂化工艺包括常规减黏裂化、临氢或供氢减黏裂化、催化减黏裂化和催化加氢减黏裂化等。使用的反应器通常是流化床裂化反应器或悬浮床裂化反应器<sup>[2]</sup>。减黏裂化组合工艺包括减黏裂化-脱沥青组合工艺、稠油破乳-减黏裂化组合工艺<sup>[2]</sup>和减黏裂化-延迟焦化两段组合工艺等。

Derbyshire等<sup>[4]</sup>提出了一种不会明显形成焦的重质烃油提质方法,该方法在没有催化剂存在的条件下对重油和氢以及氢转移溶液进行加热。

Choi等<sup>[5]</sup>在氢化芳香族氢供体溶剂存在的条件下对重质石油进行减黏裂化工艺,氢供体溶剂用量为重油入料质量的0.1%~50%,优选为0.1%~20%。使用氢供体溶剂减少了焦的形成,产物的黏度、倾点和沉积物明显降低,减黏裂化可在较高苛刻度下进行。

Huang<sup>[6]</sup>提出了一种既能降低美国石油学会重力值(API重力值)小于约15的重质烃油的黏度,又能在减黏裂化过程中抑制形成聚合物的工艺。该工艺在卤化烃游离基引发剂和链转移剂存在下对重油进行减黏裂化处理,引发剂存在量为重油质量的0.001%~1.0%,链转移剂存在量为重油质量的0.1%~5.0%。

Farcasiu等<sup>[7]</sup>在含铁多孔固体特定催化剂、煤或煤液化残渣存在的条件下,使重油与氢供体在高温下接触,将重油,如减压管式蒸馏残渣、原油、常压渣油、减压渣油或油砂油中聚环芳香族化合物中酚中的氧或硫醇中的硫以 $H_2O$ 或 $H_2S$ 形式除去。

关口善利<sup>[8]</sup>研发了一种超重油减黏裂化氢供体改进剂,氢供体有机物是烃类、乙醇、酯、脂肪、油脂、脂肪酸和植物来源的高分子物质。这些物质在 $ZnCl_2$ 催化剂或 $FeCl_3$ 催化剂的催化作用下,会裂解成 $H_2(H^+)$ 、 $CO$ 和 $CO_2$ ,其中 $H_2$ 提供重油加氢催化减黏裂化所需的氢原子或氢质子。

## 2 煤焦油和生物质油加工处理工艺现状

煤焦油和生物质油是煤或生物质在热解、干馏和气化过程中副产的,具有刺激性臭味、黑色或黑褐色、黏稠状的液体产品。对煤焦油、生物质油的加工处理主要包括蒸馏、脱水和除盐<sup>[3]</sup>,以及分离、延迟焦化和加氢<sup>[9]</sup>等过程,而煤焦油延迟焦化工艺是由石油裂化中的延迟焦化工艺借鉴而来。目前,尚未有对煤焦油、生物质油进行减黏裂化研究和工业实践的报道。

Friedman等<sup>[10]</sup>提出了一种煤焦油的加氢裂化和回收工艺,该工艺在碘催化剂存在和高温、高压条件下,对煤焦油进行加氢处理,使用的加氢气体为 $H_2$ 和稀释气体的混合物。碘催化剂与加氢裂化后其他组分分离后可循环利用,但存在明显结焦问题。

Che<sup>[11]</sup>提出了一种煤热解工艺,使煤热解气与含有氢供体溶剂的激冷液相接触,从而冷凝热解气,形成含有热解冷凝物(焦油)的液体混合物。液体混合物通过减压闪蒸被分离成含有焦油酸的蒸汽和含有激冷液及冷凝残留物的液体混合物,加热液体混合物将氢从氢供体溶剂中转移到冷凝残留物(焦油)中,将加氢后的液体混合物分离成重质烃物流和含有废氢供体溶剂的溶剂混合物。

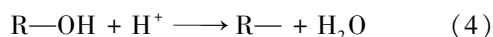
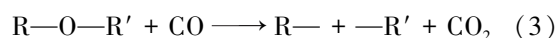
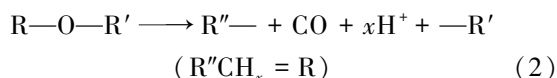
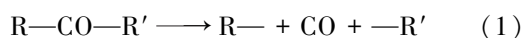
段艳等<sup>[12]</sup>认为生物质油中氧含量达40%~50%,严重影响生物质油的稳定性、极性、热值、黏度

和酸性等。因此,需在催化剂作用下对生物质油进行加氢脱氧精制处理,以得到合格的液体燃料。加氢脱氧精制催化剂是负载过渡金属氧化物的催化剂和负载贵金属、金属碳化物和非负载的金属氧化物等催化剂。

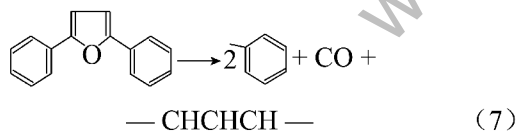
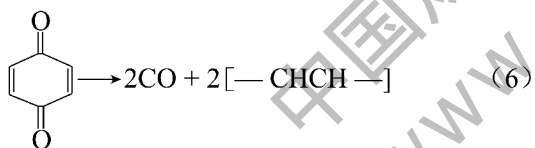
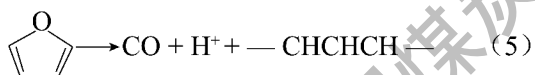
### 3 煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化的理论分析

#### 3.1 反应机理

煤焦油和生物质油具有较高的氧含量,其含有至少一种含—CO—、—O—基的有机含氧化合物,主要含氧官能团为羰基、醚基、醛基、酮基、羟基、醌基、呋喃基。理论上讲,在减黏裂化或热裂解过程中,上述有机氧官能团会发生下列反应



如果氧包含在有机杂环中,如呋喃、醌及其取代基中,杂环将被下列反应断裂



#### 3.2 氧在共减黏裂化反应中的作用

煤焦油、生物质油与重油进行共减黏裂化时,煤焦油、生物质油中的有机含氧官能团在减黏裂化中可变为氢供体和小分子量的游离基碎片形成体,这些高反应活性的氢质子和游离基碎片随后与长链烃竞争,防止在减黏裂化中形成焦。同时,不饱和烃与上述游离基发生反应,形成不能进一步聚合的饱和烃。合理控制待减黏裂化的煤焦油、生物质油与重油的混合比例以控制有机含氧化合物在减黏裂化组合物中的数量,并调整减黏裂化反应温度下的停留时间,可减少、甚至消除结焦,同时降低重油黏度。形成氢质子和游离基碎片的有机含氧化合物能阻止

不饱和烃在减黏裂化过程中发生聚合,以便在裂解阶段仅形成较低分子量的烃,而高分子量烃在聚合前已被裂解。

#### 3.3 含氧官能团特性

在烃结构中—O—桥键最弱,其在热作用下易断裂形成游离基碎片。用电子自旋共振(ESR)测定证实,随着温度的升高,游离基浓度增加,400℃以下时增加缓慢,但在分解温度以上时游离基浓度迅速增加,并在约500℃时达到峰值,大于550℃时迅速下降。一般而言,有机含氧官能团的热稳定性依次为:—OH>C=O>—COOH>—OCH<sub>3</sub>,加热时羟基不易从烃结构中除去,只能在700℃以上和氢存在条件下将其转化为H<sub>2</sub>O;羰基可在约400℃下裂解形成CO;羧基热稳定性非常差,甚至可在约200℃下裂解形成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,另外,含氧有机杂环可在约500℃下断裂释放出CO。

几乎所有的有机氧官能团都可用作氢供体和游离基碎片形成体。一般情况下,包含上述有机氧官能团的物质主要有甲氧基苯酚、呋喃、醌、醇、酮、醛和有机酸等,这些有机含氧化合物存在于煤焦油和生物质油中,特别存在于煤和生物质快速和中低温热解所形成的煤焦油和生物质油中,如存在于煤和生物质在高于450℃但低于750℃下热解少于45 min所形成的煤焦油和生物质油中。

#### 3.4 组成特性

低温快速热解制得的典型煤焦油的化学组成、元素分析<sup>[13]</sup>见表1、表2。低温快速热解制得的典型生物质油的化学组成<sup>[14]</sup>见表3。典型煤焦油和重质柴油(HDO)特性对比见表4。石油中典型重油的元素分析<sup>[15]</sup>见表5。

表1 低温快速热解制得的典型煤焦油的化学组成

组成	质量分数/%
链烷烃	2~10
烯烃	3~5
环烷烃	<10
芳烃	15~25
苯酚	<35
其他含氧化合物	20~25
含N杂环芳烃	2~3
沥青	10

由表1~表5可知,煤焦油和生物质油中含有大量各种形态的有机含氧化合物,如苯酚、羧酸、糖和醇等。煤焦油和生物质油的氧含量通常为

8.5%~11.0%，有机含氧化合物质量分数高达50%~55%，明显高于来自石油的重质柴油中有机含氧化合物(10%~15%)和来自于石油的典型重油的氧含量(0.5%~1.0%)。

表2 低温快速热解制得的典型煤焦油的元素分析

热解温度/℃	$w(\text{C}_{\text{daf}})/\%$	$w(\text{H}_{\text{daf}})/\%$	$w(\text{N}_{\text{daf}})/\%$	$w(\text{S}_{\text{daf}})/\%$	$w(\text{O}_{\text{daf}})/\%$	H/C原子比
500	81.66	8.85	0.77	0.22	8.50	1.30
550	80.50	8.11	0.89	0.25	10.26	1.21
600	80.18	7.48	1.19	0.47	10.78	1.12
650	82.43	6.94	1.31	0.58	8.74	1.01

表3 低温快速热解制得的典型生物质油的化学组成

组成	质量分数/%	典型质量分数/%
水	15~30	22~24
热解木质素	20~30	24~26
羧酸	10~20	14~16
醛	14~25	19~22
糖	5~15	9~11
酮	4~10	7~8
醇	2~10	5~6
固体	2~8	4~5

表4 典型煤焦油和重质柴油(HDO)特性对比

项目	水分/%	酸值/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	有机含氧化合物含量/%	有机挥发分/%	蒸发残渣的质量分数/%
煤焦油	15	60	50~55	75~80	30~35
重质柴油(HDO)	<5	30~35	10~15	75~85	25

注:酸值单位中mg为KOH质量;有机挥发分、蒸发残渣的质量分数分别在300、200℃下测定。

表5 石油中典型重油的元素分析

$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H}_d)/\%$	$w(\text{O}_d)/\%$	$w(\text{N}_d)/\%$	$w(\text{S}_d)/\%$	无机物
85~88	10~13	0.5~1.0	0.2~1.0	0.1~4.0	微量

### 3.5 反应互补性

重油中有机含氧化合物和氧含量明显少于煤焦油和生物质油。因此,在重油减黏裂化过程中,由重油中有机含氧化合物诱导生成的氢质子和游离基碎片的数量远少于煤焦油和生物质油减黏裂化过程中由有机含氧化合物诱导生成的氢质子和游离基碎片的数量。如果将一定量煤焦油、生物质油加入到重油中,使其进行共减黏裂化,就会提高重油中有机含氧化合物的数量,重油中氢质子和游离基碎片将大幅增加。氢质子和游离基碎片的增加将导致小分子

量分子增多,有效防止重油中聚合、结焦的发生,阻止大分子量分子碎片形成。共减黏裂化后的重油黏度明显降低,与少量切割馏分(调和油)混合满足燃料油的商业黏度标准后即可泵送运输。

理想的裂化工艺应基本消除裂化产物的二次反应,并在较低的苛刻操作条件下对裂化产物进行加氢处理,从而提高液体燃料的产率。共减黏裂化中,由有机含氧化合物诱导生成的氢质子和游离基碎片对煤焦油、生物质油和重油有间接加氢处理作用。

实现与煤焦油、生物质油共减黏裂化的重油入料可为各种来源的单一炼制物料或炼制物料的混合物。这类入料包括柴油催化裂化的残余馏分、润滑油料处理的溶剂萃取物、脱沥青的沥青沉淀物、石油减压蒸馏的高沸点残渣或渣油、油砂沥青和类似物。这些重油通常含有杂原子杂质,如氮或硫,并且金属含量较高。

### 3.6 操作条件

共减黏裂化炉的压力要足以将反应器盘线和裂化反应鼓中的大部分原料维持在液相中。通常压力不作为控制变量,共减黏裂化炉压力一般为0.17~10.45 MPa,大多数装置在1.48~7.00 MPa压力下运行。

在煤焦油、生物质油与重油的共减黏裂化中,共减黏裂化炉压力可为0.30~10.00 MPa,优选为0.45~7.00 MPa,更优选为0.60~6.00 MPa,最优选为1.50~5.00 MPa。共减黏裂化炉温度为375~515℃,优选为425~485℃;煤焦油、生物质油和重油在共减黏裂化炉中停留时间为1~60 min,优选为1~30 min。在压力1.5~5.0 MPa,温度427℃下进行共减黏裂化的操作苛刻度为400~1000,优选为600~800。

## 4 结论

1)煤焦油和生物质油中有机含氧化合物和氧含量明显高于来自石油的重油。煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化可实现反应互补。利用煤焦油、生物质油中有机含氧化合物的有机含氧官能团裂解产生的氢质子和游离基碎片,可使煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化得到的燃料液体产物的黏度比重油单独进行常规减黏裂化得到的燃料液体产物黏度低。

2)煤焦油、生物质油中有机含氧化合物的有机含氧官能团裂解产生的氢质子和游离基碎片可有效防止重油在减黏裂化时发生聚合反应,减轻结焦。

(下转第82页)

- nal of Chemical Physics, 1970, 53(3):1126-1130.
- [2] Friedel R A, Carlson G L. Difficult carbonaceous materials and their infra-red and Raman spectra: reassignments for coal spectra [J]. Fuel, 1972, 51(3):194-198.
- [3] Tadeusz W Zerdza, Andrzej John, Kazimierz Chmura. Raman studies of coals [J]. Fuel, 1981, 60(5):375-378.
- [4] 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9):2446-2449.
- [5] Li Xiaojiang, Hayashi Jun ichiro, Li Chunzhu. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. part VII: raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air [J]. Fuel, 2006, 85(10/11):1509-1517.
- [6] Leo E. Makovsky, Peter Waldstein, William H Edwards. Raman spectra of coals [J]. Nature Physical Science, 1971, 231(24):154-155.
- [7] Asher S A, Johnson C R. Raman spectroscopy of a coal liquid shows that fluorescence interference is minimized with ultraviolet excitation [J]. Science, 1984, 225(7):311-313.
- [8] 陈儒庆, 曹长春, 阮贵华. 广西煤的拉曼光谱特征 [J]. 桂林工学院学报, 1996, 16(4):362-369.
- [9] Li Xiaoshi, Ju Yiwen, Hou Quanlin, et al. FTIR and raman spectral research on metamorphism and deformation of coal [J]. Journal of Geological Research, 2012(4):1-8.
- [10] Zheng Zhe, Chen Xuanhua. Raman spectra of coal-based graphite [J]. China Science in China: Series B, Chemistry, Life Sciences and Earth Sciences, 1995, 38(1):97-106.
- [11] Kelemen S R, Fang H L. Maturity trends in raman spectra from kerogen and coal [J]. Energy Fuels, 2001, 15(3):653-658.
- [12] Eric Quirico, Jean-Noël Rouzaud, Lydie Bonal, et al. Maturation grade of coals as revealed by raman spectroscopy: progress and problems [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005, 61(10):2368-2377.
- [13] Manoj B, Anu Elizabeth Jose. Raman spectrum of graphite layers in indian coal [C]//AIP Conference Proceedings. NY: amer inst physics, 2011:140-142.
- [14] 段青春, 庄新国, 何谋春. 不同变质程度煤的激光拉曼光谱特征 [J]. 地质科技情报, 2002, 21(2):65-68.
- [15] Guedes A, Valentim B, Prieto A C, et al. Raman spectroscopy of coal macerals and fluidized bed char morphotypes [J]. Fuel, 2012, 97(7):443-449.
- [16] 王志彦, 何书美, 张倩, 等. 拉曼光谱法测定煤化工产品粗苯中苯、甲苯、二甲苯的含量 [J]. 现代化工, 2014, 34(1):169-171.
- [17] Li Xiaojiang, Hayashi Jun-ichiro, Li Chun-Zhu. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal [J]. Fuel, 2006, 85(12/13):1700-1707.
- [18] Li Chunzhu. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal [J]. Fuel, 2007, 86(12/13):1664-1683.

(上接第78页)

3) 煤焦油、生物质油与重油共减黏裂化不仅可以提升煤焦油、生物质油和重油的品位, 还可获得更多的轻质产物和轻质油品馏分, 如气体、石脑油和轻质柴油, 减黏裂化反应的操作苛刻度升高, 降低了减黏裂化的生产和维持成本。

4) 煤焦油、生物质油和重油共减黏裂化后的重油黏度明显降低, 与之混合的切割馏分(调和油)的数量也降低, 从而降低重油生产燃料油的成本。

#### 参考文献:

- [1] Rollmann Louis D, Walsh Dennis E. Process for the visbreaking of high-metals crudes and resids; America, US4233138 [P]. 1980-11-11.
- [2] 黎元生. 减粘裂化工艺的改进及研究进展 [J]. 炼油设计, 2001, 31(12):1-5.
- [3] 徐春霞. 煤焦油的性质与加工利用 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5):63-67.
- [4] Derbyshire Francis J, Mitchell Thomas O, Whitehurst Darrell D. Upgrading heavy oils by non-catalytic treatment with hydrogen and hydrogen transfer solvent; America, US4292168 [P]. 1981-09-29.
- [5] Choi Byung C, Gross Benjamin, Malladi Madhava. Visbreaking process; America, US4,615,791 [P]. 1986-10-07.
- [6] Huang WannSheng, Texaco Inc. Viscosity reduction process; America, US4298455 [P]. 1981-11-03.
- [7] Farcasiu Malvina, Whitehurst Darrell D. Dehydroxylation and/or demercaptolation of heavy petroleum oils; America, US4293404 [P]. 1981-10-06.
- [8] 关口善利. 重质油的粘度降低方法; 日本, JP2007112923A [P]. 2007-03-10.
- [9] 胡发亭, 张晓静, 李培霖. 煤焦油加工技术进展及工业化现状 [J]. 洁净煤技术, 2011, 11(5):31-35.
- [10] Friedman Louis D, Ralph Tracy Eddinger. Hydrogenation of coal tar; America, US3453202 [P]. 1969-07-01.
- [11] Che Stanley C. Pyrolysis process; America, US4356077 [P]. 1982-10-26.
- [12] 段艳, 兰翠玲, 赵金和, 等. 生物质油加氢脱氧精制研究进展 [J]. 广州化工, 2014, 42(21):44-46, 58.
- [13] 何国锋, 戴和武, 金嘉璐, 等. 低温热解煤焦油产率-组成性质与热解温度的关系 [J]. 煤炭学报, 1994, 19(6):591-596.
- [14] Freil Barry, Graham Robert G. Bio-oil preservatives; America, US6485841 [P]. 2002-11-26.
- [15] 王艳秋, 王枫, 宗志敏, 等. 重油特征分子群的研究进展 [J]. 精细石油化工, 2007, 24(2):591-596.