

## 知识介绍

## FCC 催化剂上金属污染及其钝化机理

黄凤林, 辛 星

(西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以有害金属对裂化催化剂的污染为基础,分析了镍、钒、铁、钠、钙对分子筛孔结构、酸性的作用以及对催化剂活性、选择性的影响,探讨了金属钝化剂与有害金属的作用、钝化机理和在优化催化剂使用环境、改善产品分布等方面的积极作用,提出了无毒、高效、多功能的金属钝化剂发展方向。

**关键词:**催化裂化; 催化剂; 有害金属; 钝化剂

**中图分类号:** O643.36; TQ426.95

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)10-0086-05

## Mechanism of metal fouling and passivation on FCC catalyst

HUANG Feng-lin, XIN Xing

(Engineering and Technology Research Center of Refining and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Based on the metal fouling on FCC catalyst, the effects of harmful metal such as Ni, V, Fe, Na, and Ca on the pore structure, acidity, catalytic activity and selectivity of molecular sieves are analyzed. The reactions between passivators and metals, passivating mechanism, and the positive effects of the optimizing of catalyst use conditions and improving of the products' distribution are discussed. The future developing of metal passivator is pointed out as nonpoisonous, highly efficient and multifunctional.

**Key words:** FCC; catalysis; harmful metals; passivator

随着近年来世界原油的重质化和劣质化,研究者都积极大力发展掺炼或全炼重油和渣油的催化裂化技术(FCC)。与馏分油催化裂化原料油相比,重油或渣油中有害金属含量远远高于馏分油中的含量。以卟啉化合物、环烷酸盐、无机盐等形式存在于原料油中,镍、钒、铁、钠、钙等有害金属,在催化裂化反应过程中分解并富集于平衡剂上,通过与分子筛发生作用,破坏催化剂的晶格结构,减弱了分子筛的酸性,使催化剂活性、选择性变差,进而影响产品分布、产品质量。有效抑制重金属对催化剂的污染是提高RFCC装置经济技术效益的关键措施之一。目前解决重金属污染的方法主要有:对原料进行预处理(如强化电脱盐、加氢精制、溶剂脱沥青等)、使用抗重金属污染能力强的催化剂、对平衡剂上的污染金属进行钝化或分离重金属含量高的平衡剂(如使用金属钝化剂、磁分离等)等方法<sup>[1]</sup>,但强化电脱盐效果不明显、原料预处理投资大、新型催化剂的制备工艺欠完善、磁分离技术的剂耗较高,而使用金属钝化剂方便、有效,并可根据原料油性质及时调整,是解决裂化催化剂金属污染的有效办法,在重油催化

裂化过程中广泛使用,并取得了良好的效果。本文通过分析有害金属在催化裂化反应过程发生的物理和化学变化,结合近几年来钝化剂的研究成果,探讨了钝化组元与有害金属的相互作用机理及钝化剂的未来发展方向。

## 1 有害金属对催化剂的污染

镍、钒、铁、钠、钙为代表性的有害金属中,以镍和钒的危害最大,这2种金属以卟啉类化合物的形式存在于高沸点馏分的胶质、沥青质组分中,在反应器中随长链大分子烃的裂化而发生分解,并随焦炭沉积在催化剂的表面,在反应器内循环,与催化剂相互作用进而影响催化剂使用性质。铁的污染毒性相对较小,但当催化剂中铁质量分数超过0.2%时,铁污染也会引起催化剂的重油裂化能力降低<sup>[2]</sup>。原油电脱盐不彻底带来的钠、钙盐引起的污染固然对催化剂不构成主要危害,但增加到一定程度也会导致催化剂结块、失活,影响正常流化,降低轻油收率。

## 1.1 镍的污染机理

沉积在催化剂上的卟啉镍在还原气氛下比较

收稿日期:2009-06-22

基金项目:陕西省科技厅(2008K07-21)资助

作者简介:黄凤林(1968-),硕士,副教授,主要从事石油与天然气加工的研究,flhuang@xsyu.edu.cn。

稳定,在再生器的高温、氧化环境中分解加速(氧化环境中吡啶镍的分解温度为430~470℃),并最终以氧化态的形式沉积在催化剂上,当再生催化剂重新返回反应器中,部分高价氧化镍易被还原,镍的价态伴随着反应、再生过程的交替进行,在0~+2价间变动<sup>[3]</sup>。通常催化剂中污染金属越易被还原,生炭能力越强。在催化裂化过程中,镍主要起脱氢作用,它能使部分进料和裂化产物脱氢生成多环芳烃聚合物或焦炭,C/H比大的多环芳烃聚合物或焦炭堵塞催化剂的孔道,催化剂难以完全再生,催化剂的比表面积降低,导致催化剂的选择性变差。

镍的脱氢反应是一个复杂的多相催化反应<sup>[4]</sup>。镍的脱氢活性取决于催化剂表面沉积镍的价态、沸石的类型、镍分散状态和载体的类型<sup>[5]</sup>。通过活化能可了解不同价态镍的脱氢活性强弱<sup>[4]</sup>,其脱氢能力大小顺序为Ni>Ni<sup>+</sup>>Ni<sup>2+</sup>。

同时脱氢活性受制于镍与沸石间的作用,越靠近酸性中心的镍离子越容易被还原。NaM沸石六元环主孔道中的阳离子容易与镍离子交换,使其靠近酸性中心,容易被还原;ZSM-5沸石六元环中心线中点附近的镍离子,偏离酸性中心很远,难被还原,使NiNaZSM-5、NiNaY、NiNaM的还原度分别为52%、72%、100%<sup>[5]</sup>。不同制备方法合成的相同沸石也会导致镍具有不同的脱氢活性。通过不同反应温度制备的超稳Y分子筛,其质子酸浓度随温度的升高而降低,由于H<sup>+</sup>对Ni<sup>2+</sup>的还原有抑制作用,使镍的还原性随质子酸浓度增大而降低,表现为沉积镍后的脱氢活性随制备温度的降低而降低<sup>[6]</sup>。

镍的脱氢活性也随镍分散状态的不同、载体类型的不同而异,氧化态镍与氧化硅载体相互作用较弱,易被还原,但还原态镍易聚集形成晶粒,分散程度减弱,脱氢活性有所降低;氧化态镍与氧化铝载体相互作用较强,难以还原,但少量还原态镍的聚集程度弱,脱氢活性较高。

镍对沸石结构和催化活性影响不大,镍在催化剂表面均匀分布,镍在平衡剂上主要以NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式存在,也有少量NiO<sub>2</sub><sup>[3-4]</sup>,沉积在沸石表面上的镍即使在苛刻的高温、水蒸气条件下,也不易向沸石体相骨架迁移。占据沸石酸性位的镍在反应器的还原环境中,易还原为低价态的Ni<sup>+</sup>,在Ni<sup>+</sup>形成的同时释出H<sup>+</sup>,增加了催化活性中心数量,使催化剂的酸中心强度得以恢复<sup>[3]</sup>。

## 1.2 钒的污染机理

钒对FCC催化剂的污染主要体现在它能使沸

石骨架脱铝,造成沸石结晶度下降,比表面减少,裂化活性降低。以V<sup>3+</sup>、V<sup>4+</sup>的吡啶钒形态存在于原油中的钒,在反应器中分解并与焦炭夹杂富集在催化剂表面,表面沉积的吡啶钒在反应器中分解,生成钒含氧正离子(主要为VO<sup>2+</sup>),这种正离子经催化剂表面扩散,进入分子筛孔道,被分子筛的酸中心捕获,生成Si—O—Al—O—V络合物,中和部分酸中心,减少了裂化反应活性位,进而削弱了催化剂的活性<sup>[7]</sup>。在再生器中上述络合物中的VO<sup>2+</sup>发生氧化反应,以V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的形式富集于再生剂表面。

低熔点(690℃)的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在650~700℃的再生条件下以熔融态存在,具有较强的流动性。钒倾向于向电负性小的组分迁移,而沸石含有较多的低电负性稀土元素,为钒向沸石颗粒的聚集提供了可能,熔融的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>富集于催化剂表面,进而向催化剂微孔扩散,堵塞孔道,比表面积下降,导致催化剂的可接近性降低。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>会进一步与水反应生成具有较强酸性和迁移性的H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>,一方面侵入沸石晶格内并发生水解反应,使晶胞体积扩大,促进表面钒优先攻击沸石中的Si—O—Al键,导致沸石骨架脱铝,使沸石结晶度和比表面下降<sup>[8]</sup>,另一方面,钒酸还会与沸石中的稀土元素(RE)发生反应,脱除沸石表面的结构氧,生成低熔点(熔点为540~640℃)的稀土钒酸盐,引起沸石晶体结构的破坏,导致催化剂活性的下降与丧失<sup>[9]</sup>。

## 1.3 铁的污染机理

铁对催化剂的污染主要体现在它会降低催化剂的熔点,造成催化剂孔道坍塌、颗粒间粘结和积聚、流化性质变差、堆积密度下降等物理性质的劣化,引起活性降低,裂化能力下降,导致催化剂永久性中毒。铁在石油及其馏分中既能以悬浮无机物形式存在,又能以油溶性物质(如环烷酸、吡啶铁)的形式存在。铁一般呈环状分布在催化剂的表面,深度1~3μm,随使用周期的延长不断累积的铁仅在催化剂表面迁移,铁含量的增加只是增加铁在催化剂表面的沉积深度,并未渗透至催化剂内部,故其影响多止于表面<sup>[10]</sup>。

Yaluris等<sup>[11]</sup>利用X射线光电子能谱(XPS)测量了不同铁中毒平衡剂表面金属浓度,根据XPS数据和ICP测量的总体组成,计算出不同元素在催化剂表面浓度与总体平均浓度的比率(富集比)。结果显示铁以高富集比(10~18)沉积在催化剂表面;Na和Si的表面浓度和总体平均浓度几乎相同;Al由于被

其他元素(主要是铁、钙)沉积所覆盖,富集比( $< 1$ )较低。Si 和 Na 的表面浓度和总体平均浓度差别不大,没有被铁或钙的沉积所覆盖,可以推断在催化剂颗粒外表面 Si、Na 可以和 Fe、Ca 沉积物很好地混合,Al 则没有出现或很少出现和铁等其他元素混合的情况。因此在平衡剂颗粒表面很容易生成包含硅、铁、钙和钠氧化物的固相,而类似的包含铝的氧化物固相则很难形成。

作为催化剂的主要成分,氧化铝、氧化硅都有很高的熔点(2 050℃和 1 713℃),但与 Na、Ca 和 Fe 共存时,混合相的熔点均有不同程度的降低,其中氧化硅混合相熔点降低程度更大<sup>[11]</sup>,其中钠是最有效的氧化硅流动促进剂,它与氧化硅结合后熔点降低的最多;同一元素不同价态的影响程度也不相同,氧化亚铁比氧化铁和四氧化三铁对催化剂的影响大。当 SiO<sub>2</sub> 上同时含有 Na 和 FeO 时,可导致其初始熔点(500℃)与催化反应温度相近;相比而言,含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合相熔点所受影响较弱,即使与极高含量的 Na 和 Si、Fe 混合,其熔点仍在 1 000℃以上。

随着使用时间的增加,Fe、Na、Ca 和其他一些对催化剂污染的金属在催化剂表面缓慢沉积。Fe、Ca 滞留在催化剂的表面,在 Si 溶胶催化剂中和 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O 混合,形成初始熔点低于反应温度的混合相。这些低熔点相的生成促使 SiO<sub>2</sub> 熔化、烧结,使催化剂表面呈现玻璃状,进而堵塞、封闭催化剂的孔道。即使没有发生熔化,混合相熔点的降低也会加速烧结,造成类似的影响。熔化和烧结会引起催化剂表面的部分坍塌,但由于各部分组成的不同,在铁和其所覆盖元素较难混合或混合相熔点高的区域,还保留着完整的催化剂结构;而在易混合区域,由于混合相熔点的降低,造成了催化剂表面的坍塌,导致催化剂上形成铁、钙含量高的突起瘤和铁含量较低的凹陷<sup>[11]</sup>。这些不规则流化颗粒间持续的流动会进一步加速催化剂颗粒表面变形,影响正常流化,造成催化剂表面凹陷区深度推进。

铁在催化剂颗粒上沉积,形成低熔点相,堵塞了部分催化剂的孔道,抑制了原料分子进入颗粒内部向中孔、微孔的扩散,内扩散阻力随催化剂表面铁的累积、表面低熔点相的增加而不断加大,活性位的空间可接近性不断降低,催化剂的动态活性衰减,重油转化能力降低。

#### 1.4 钠、钙的污染机理

碱金属 Na 和碱土金属 Ca 以氧化物的形式存在于平衡催化剂中,当 Na、Ca 含量达到一定程度时,就

会导致催化剂结块、失活,影响装置的正常生产。钠、钙对催化剂的污染表现在:

(1)碱金属和碱土金属原子失电子能力较强,离子态的碱金属和碱土金属易吸附并与催化剂酸性中心发生中和作用,从而降低催化剂的活性。同时碱金属和碱土金属与沸石发生的离子交换,破坏了沸石的结构,降低了催化剂的水热稳定性。

(2)以氧化物形式存在的钠在再生条件下易与催化剂中的氧化铝形成低熔点共熔物,一方面吸附在催化剂表面,使活性位的可接近性变差;另一方面沸石抽铝补硅不同步进行时,沸石结构塌陷,结晶度降低,催化剂的热稳定性和水热稳定性变差,温度越高,钠的污染作用越强烈。Ca 的离子半径较大且在再生器中易转化为氧化物,难与沸石发生离子交换,当其含量较低时,对工业平衡剂的毒害并不严重;但当催化剂上 Ca 的质量分数高于 1% 时,在苛刻的水热条件下,同样会发生离子交换,破坏沸石结构<sup>[12]</sup>。

(3)钠可与钒酸反应生成低熔点的钒酸钠(熔点为 650℃),堵塞沸石通道,破坏沸石结构。新鲜催化剂中固有的 Na<sub>2</sub>O 和原油中所含钠盐的沉积使平衡剂中 Na<sub>2</sub>O 的含量增大,在 610℃ 以上时,Na<sub>2</sub>O 与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 反应生成能溶解 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低熔点液态金属氧化物 Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。来自沸石骨架或基质的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被液态 Na<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶解后,分子筛的晶格遭到破坏<sup>[13]</sup>。钒对 REY 沸石的破坏过程中,催化剂和原料油中的残余钠能与钒的氧化物相互作用,形成熔点更低的化合物,如偏钒酸钠、焦钒酸钠、钒酸钠等,尤其是与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在高于 600℃ 时形成 Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的类青铜物质,对沸石结构的破坏作用很大<sup>[14]</sup>。

## 2 催化剂污染的钝化机理

钝化技术是基于金属钝化剂中有效组分随原料油进入反应器,在催化剂表面与有害金属发生作用,以减缓、抑制有害金属对催化剂造成的污染。这种作用可以是以膜的形式覆盖、包被在有害金属表面,改变有害金属的分散状态和存在形式等。利用金属钝化剂来减轻有害金属对催化剂污染的方法投资少,操作灵活,已被广泛采用。针对镍、钒污染的钝镍剂、钝钒剂、钝镍钒剂作用效果显著,对铁、钙、钠污染的钝化剂作用效果有待改善。

### 2.1 镍污染的钝化

钝镍的核心问题是抑制低价镍的脱氢活性。目前研究表明不同金属钝化组元抑制镍污染,减少氢气产率的程度不同<sup>[15]</sup>,其排序如下: Sb(1.0) >

Ti(0.8) > Bi(0.7) > P(0.6) > Sn(0.5) > In(0.4) > Ca(0.4) > Te(0.3) > Ba(0.3) > Ge(0.2) > Al(0.2) > Si(0.2)。

对于镍污染可通过下列途径达到钝化的目的:

(1) 钝镍组分与镍形成合金。铈基钝镍剂通过 Sb 和 Ni 在 FCC 再生条件(约 700℃, 氧化气氛)下生成  $Ni_xSb_yO_z$ , 该化合物在 FCC 反应条件下可被还原成 Sb-Ni 合金, 通过在金属之间形成化学键, 抑制零价镍的强脱氢活性, 达到钝镍的目的<sup>[14]</sup>。

(2) 钝镍组分与高价镍形成稳定的化合物。如利用  $B_2O_3$  与 NiO 形成在 FCC 再生条件下不易被氢还原的二硼酸镍<sup>[16]</sup>, 保持镍的氧化态, 抑制低价镍的脱氢活性。

(3) 在 FCC 反应条件下发生  $Ni^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Ni^0 + 2H^+$  的反应, 根据前线轨道理论, 电子从  $H_2$  的能量最高占有轨道(HOMO)流向  $Ni^{2+}$  的能量最低空轨道(LUMO),  $Ni^{2+}$  的 LUMO 能量越高, 上述反应越难进行, 即  $Ni^{2+}$  越难被还原。通过钝镍组分  $Mg^{2+}$  等与  $Ni^{2+}$  发生晶格取代, 使  $Ni^{2+}$  的 LUMO 能量升高, 从而降低了它的还原度, 减弱了低价态镍的脱氢活性<sup>[17]</sup>。

## 2.2 钒污染的钝化

抑制  $V_2O_5$  的生成、减弱沸石体相的迁移和钒酸的生成是钝钒的核心问题, 可通过以下几种办法达到这一目的:

(1) 锡、碱土金属、稀土与  $V_2O_5$  反应生成稳定的高熔点化合物, 抑制钒向沸石体相迁移和钒酸的生成。其方程式为:  $Sn_xO_y + V_2O_5 \rightleftharpoons Sn_mV_mO_z$ ,  $2MgO + V_2O_5 \rightleftharpoons Mg_2V_2O_7$ ,  $Re_2O_3 + V_2O_5 \rightleftharpoons 2ReVO_4$ 。

(2) 以碱土金属与弱酸性物质反应生成的复合物作为钝钒组分, 与分子筛发生竞争反应, 捕获  $H_3VO_4$  生成稳定的碱土金属钒酸盐, 抑制了  $H_3VO_4$  对分子筛水解的促进作用, 从而稳定了分子筛的结构。其方程式为:  $CBO_3 + V_2O_5 \rightleftharpoons CV_2O_6 + BO_2$ 。

(3) 利用过渡金属化合物与钒发生晶格取代, 提高  $V_2O_5$  相的熔点, 抑制钒向沸石体相的迁移<sup>[18]</sup>, 起到抑制钒污染的作用。

## 2.3 铁、钠、钙污染的钝化

抑制铁、钠和钙与催化剂作用引起的熔点降低、孔道堵塞、结构破坏是减缓催化剂铁、钠、钙污染的核心问题。通过选用优先与铁、钠、钙等污染金属发生作用的磷、铬、钛、锆等元素作为钝化组元<sup>[19]</sup>, 使

其与有害组分生成熔点高(> 800℃)、稳定性好的化合物, 抑制了其对催化剂晶格的破坏, 缓解了催化剂的熔点降低。这类钝化组元既可作为外加钝化剂的有效组分, 也可作为改进基质性质的添加组分使用, 以提高催化剂的抗污染能力。Akzo Nobel 公司采用新基质技术研发的 BCMT500 钝铁剂, 通过利用钝化组元与基质的相互作用, 提高基质对铁的捕捉能力, 减弱了铁对分子筛的污染。当 BCMT 500 钝化剂占藏量的 12% 时, 与使用基准催化剂相比, 转化率提高 9.5%, 油浆产率下降 7.4%, 轻循环油产率下降 2.1%, 汽油产率提高 9.3%, 平衡催化剂微反活性由 70 提高到 73, 焦炭因数由 1.4 下降到 1.0, 平衡催化剂表观堆积密度由 0.80 g/cm<sup>3</sup> 上升至 0.89 g/cm<sup>3</sup>。

## 3 钝化剂的发展趋势

催化裂化金属钝化剂技术从首次工业应用到现在, 已取得很大进展。Phillips 公司开发的铈基钝镍剂于 1976 年在 Borger 炼油厂 FCC 装置上实现了首次工业应用, 取得良好的钝镍效果并广为使用。但毒性较强的铈基钝镍剂被美国环保局列入了化学危险品清单, 从而限制了它的应用<sup>[14]</sup>。随后 Chevron 和 Intercat 开发的铋基钝镍剂, 整体钝化效果与铈基钝镍剂相同, 但毒性比铈基钝镍剂小。锡具有明显的钝钒效果, 在钝化钒的同时还能缓解催化剂的钠污染, 钝钒效果与钝钒相似, 也同样由于毒性而受限。

在有效抑制金属污染的同时研究、生产无毒钝化剂是适应清洁生产发展方向的必然选择。Gulf 公司和 Davison 公司于 20 世纪 80 年代初开发的以碱土金属和稀土金属作为钝化组元的无毒钝化剂工业试用后, 效果良好, 并且对不同有害金属污染量、装置类型和催化剂均具有良好的适应性<sup>[20]</sup>。无毒环保钝化剂中的碱土金属等钝化组元在抑制金属污染方面发挥了积极作用。由于碱土金属的强迁移性, 易进入分子筛孔道内, 降低分子筛热稳定性, 使分子筛的结构受到破坏, 催化剂寿命缩短, 对碱土金属进行改性以减弱其进入沸石孔道的强迁移性, 维持催化剂的水热稳定性是无毒环保碱土类钝化剂发展的关键。

金属钝化剂的钝化组元大多数也为金属, 其在钝化有害金属的同时也会在催化剂表面富集, 累积到一定量时同样会引起由于钝化组元浓度过高而导致的催化剂污染, 从而影响催化剂的物理性质和催化性质。因此通过筛选与有害金属作用强、作用产

物稳定性高且无毒的钝化组元及其合适的状态,以提高钝化组元的作用效果,减少钝化剂的用量,是解决重催掺渣率高、重金属污染严重、钝化剂用量大、钝化组元引起新污染导致钝化效果不明显的有效措施。

为了顺应重油催化裂化原料中污染金属种类日益增多、多产烯烃、多产轻油、商品汽柴油硫含量指标不断提高、汽油烯烃含量受限等趋势,各企业在生产过程中会向反应系统中加入不同组元的钝化剂、多产液化气助剂、催化裂化强化助剂、催化脱硫促进剂、硫醇裂解促进剂、降烯烃助剂等种类繁多的催化助剂,这些添加剂的形态、性质、溶解性、流动性不同,各自需要独立的加注系统,给生产带来诸多不变。在分析各类助剂不同作用机理的基础上,通过适当的合成、调和、复配集成技术将助剂中的有效作用组分有机结合,赋予钝化剂更多的新功能,从而拓宽钝化剂的应用范围、效果,是钝化剂及其他炼油助剂的最终发展方向。

#### 4 结语

钝化剂和有害金属的积极作用抑制了污染金属对催化剂物理性质、催化性质的不良影响,维持了催化剂活性、选择性的稳定性,提高了催化剂寿命,在重油催化裂化装置中得到良好的使用。随着催化原料劣质化、生产方案多样化、产品质量和石化生产环保化发展形势的要求,加强钝化组元与有害金属尤其是铁、钙、钠等作用机理的微观研究,探讨作用过程的化学本质,是研究和开发无毒、高效、多功能钝化剂的技术基础。

#### 参考文献

- [1] 张剑坡,刘凤立,李会欣.重油催化裂化装置抗重金属镍污染的措施[J].工业催化,2000,8(5):57-62.
- [2] Foskett S J, Rautiainen E P. Control iron contamination in resid FCC [J]. Hydrocarbon Processing, 2001(11):71-77.

- [3] 杨桦,李荣生,张武阳.镍沉积对 HZSM-5 沸石裂解性能的影响[J].石油炼制,1991(12):43-46.
- [4] 高永灿,叶天旭,李丽,等.镍对催化裂化催化剂的污染特性[J].石油大学学报,2000,24(7):41-45.
- [5] 孟中岳,贾松令,肖淑勇.载 Ni 上 Ni<sup>2+</sup> 的还原作用:IV.还原温度的影响及 Ni<sup>0</sup> 的分散性[J].石油学报:石油加工,1987,3(4):35-41.
- [6] 张盈珍,尹桂林,古世鉴,等.超稳 Y 分子筛(USY)制备条件的红外光谱考察[J].石油学报:石油加工,1987,3(增刊):65-71.
- [7] Trujillo C A, Uribe U N, Knops-Gerrits P P, et al. The mechanism of zeolite Y destruction by steam in the presence of vanadium[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168(1):1-14.
- [8] 李石新,曾旭东,郭文德,等.DFP 新型钒镍钝化剂在 RFCCU 的工业应用[J].工业催化,2003,11(9):41-47.
- [9] 郑淑琴,豆祥辉,王智峰,等.FCC 抗重金属催化剂的研究进展[J].分子催化,2005,19(6):504-510.
- [10] 吕艳芬.铁对催化裂化催化剂的危害及其对策[J].炼油设计,2002,32(3):42-46.
- [11] Yaluris G, Cheng W C, Peters M, et al. The effects of iron poisoning on FCC catalysts[C]//NPR Annual Meeting. New Orleans, 2001:186-193.
- [12] 吴凯,刘怀元.钠钙污染对催化裂化生产的影响[J].石化技术与应用,2001,19(5):311-313.
- [13] PAN Huifang, WU Xiaofeng, TANG Aijun, et al. The design of vanadium trapping system for FCC catalysts[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1996, 4(2):120-124.
- [14] Pompe R, Jaras S, Vannerberg N G. On the interaction of vanadium and nickel compounds with cracking catalyst[J]. Applied Catalysis, 1984, 13(1):171-179.
- [15] Magee J S, Mithell M M. Studies in surface science and catalysis[J]. Fluid catalytic cracking: Science and Technology, 1993, 76:385-441.
- [16] 叶天旭. BNP 钝镍剂的工业应用及其钝镍机理[J].精细石油化工,2002(1):1-3.
- [17] 叶天旭,潘惠芳. MPN 无毒钝镍剂的开发与应用[J].炼油设计,2001,31(6):27-29.
- [18] 周益民.抗重金属污染 FCC 催化剂基质的研究[D].北京:石油大学,1997.
- [19] David R L. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 73rd Edition. Florida: CRC Press, 1992:447-450.
- [20] 臧高山.新型 Y 沸石的研制及其在 FCC 催化剂中的应用[D].北京:石油大学,1996. ■

### 欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdgh.com.cn>。