

改性催化裂化催化剂研究进展

魏志朝, 陈 辉, 陆善祥

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要:对催化裂化催化剂的活性组分 Y 型分子筛的脱铝改性及抗重金属污染改性方法和改性后的含 Y 型沸石的性能进行了详细介绍。重点介绍了经特殊改性的催化裂化催化剂在脱硫、多产柴油及多产丙烯等方面的用途, 指出应在现有技术基础上重点开发性能更为优良的多用途催化裂化催化剂。

关键词:催化裂化催化剂; Y 型分子筛; 改性; 应用

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)01-0027-05

Advances in modification of fluid catalytic cracking catalyst

WEI Zhi-chao, CHEN Hui, LU Shan-xiang

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The advances in the modification methods for Y zeolite molecular sieves including dealumination and anti-pollution from heavy metals are introduced in detail. As an active component of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst, the performance of Y zeolite catalysts after modification is reviewed, with the emphasis on the usage of FCC catalysts in desulfuration, enhancing the yield of diesel oil and propylene after a particular modification. It is pointed out that the novel FCC catalyst with better performance and multi-usage should be developed on the basis of current research.

Key words: FCC catalyst; Y molecule sieves; modification; application

随着我国经济的飞速发展和环境保护法规的进一步改善, 国内燃料需求增长强劲, 清洁燃料标准也日趋严格, 使得解决此矛盾的焦点转移到催化剂的改良及新型催化剂的开发上来。催化裂化工艺自问世以来, 经过大量研究, 从生产工艺到催化剂均取得了巨大的进展。在我国, 催化裂化工艺几乎在所有炼油企业中均占有举足轻重的地位。尤其近年来随着石油需求量的激增以及石油劣质化的日益严重, 对催化裂化催化剂的性能有了更高的要求。目前工业上主要采用以 Y 型分子筛为基础的各类催化剂, 如 REY、REHY、USY、REUSY、P-REUSY 等。由于超稳分子筛具有较高的热及水热稳定性, 能经受起更为苛刻的再生条件, 同时具有焦炭选择性低、抗金属污染能力强、汽油选择性及辛烷值高等优点, 成为渣油裂化催化剂的主要活性组分。针对不同的生产目的, 可以采用不同方法对超稳 Y 型分子筛进行改性。

1 Y 型分子筛的脱铝改性

Y 型分子筛的改性首先集中在提高其 SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比(以下简称硅铝比)上, 可分为两大类:

一类是脱出分子筛中的铝, 但是无外界硅源进入骨架, 如高温水热法、有机配位反应法等; 另一类是在分子筛骨架脱铝的同时, 外界硅源进入脱铝形成的空位, 如高温气相反应法、氟硅酸铵液相反应法等。其次是在 Y 型沸石的基础上, 合成出具有大孔结构的新型分子筛。

1.1 高温水热法

水热脱铝法于 20 世纪 60 年代提出后, 已成为制备超稳沸石分子筛的最为广泛的方法之一。该方法是先将 NaY 沸石在含铵离子的水溶液中于 90 ~ 95 °C 下进行离子交换, 以脱出沸石中的钠离子, 然后在蒸汽气氛^[1]中于 500 ~ 650 °C 下焙烧 3 ~ 5 h, 在脱出氨气的同时, 沸石也被脱铝补硅, 实现了超稳化。经研究该方法处理的分子筛样品晶胞收缩明显, 可以从初始 NaY 的 2.471 nm 收缩至 2.462 nm。张信等^[2]指出, 该方法可将 NH_4Y 晶胞尺寸由 2.742 nm 降至 2.451 nm。但是该方法脱出的铝先是滞留在骨架内, 致使非骨架铝约占总铝量的 40%, 这些非骨架铝的存在不但堵塞孔道, 还会参与反应, 影响其选择性的进一步提高。

收稿日期: 2006-09-13

作者简介: 魏志朝(1981-), 男, 硕士生, weizhichao1981@163.com; 陆善祥(1956-), 男, 博士, 教授, 主要从事石油加工过程分子动力学模型和石油化工过程强化以及石油加工新工艺研究。

研究指出, Y 型分子筛经超稳化后采用草酸^[3-5]、酒石酸^[6]、柠檬酸对其做进一步处理, 在适宜条件下可以获得具有高比表面积和更为发达的二次孔, 并且分子筛的平均孔口扩大, 酸分布更为合理, 能够满足多掺炼重油和渣油的需求。

高温水热法生产成本较低, 且易于实现工业化, 但该方法所脱出的铝容易堵塞沸石孔道, 且沸石骨架中会形成大量脱铝后没有及时被硅补充的空位。这些空位的形成容易造成晶体结构的缺陷甚至坍塌, 从而使得结晶保留度大幅降低。

1.2 有机配位反应法

有机配位反应法主要包括 EDTA 配位反应脱铝^[7]、 NH_4F 液相配位脱铝^[8-10]、草酸法^[3,10]等。EDTA 是强脱铝剂, 研究指出, EDTA 配位反应脱铝法脱铝度为 25% ~ 50%, 制得的催化剂热稳定性最好, 脱铝度过高, 结晶度下降, 并最终导致晶体结构崩塌。而使用非缓冲溶液的 NH_4F 液相配位脱铝法制备高硅铝比的超稳 Y 型分子筛, 反应条件要求较为苛刻。但在合适的处理条件下可以制备出硅铝比高达 20 的超稳 Y 型分子筛。草酸液相配位反应脱铝法一次脱铝度可达 20%, 结晶度仍然在 95% 以上, 且随着脱铝度的不同可以形成不同的二次孔分布, 可以据此人为地设计催化剂的孔分布。

1.3 氟硅酸铵液相反应法

研究人员对 $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SiF}_6$ 脱铝补硅以提高沸石

的硅铝比进行了大量的研究, 目前该方法已在工业生产中得到应用。谢鹏等^[11]就基础理论和制备条件对产物性质的影响做了系统的研究, 并提出了反应机理。研究表明, 其脱铝产生的孔穴很少, 即补硅较为充分, 且孔道内的非骨架铝含量很低。为了保持较高的结晶度, 反应温度需控制在 60 ~ 100℃, 且需缓慢加入 $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SiF}_6$, 而反应温度则随着 $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SiF}_6$ 与 AlO_2^- 物质的量的不同需适当调整, 当二者物质的量之比小于 0.6 时, 反应时间对结晶度的影响较小; 而当比值较高时, H^+ 和 F^- 的浓度会较大, 则延长反应时间会对沸石骨架的破坏程度增加, 结晶度也随之下降。

1.4 高温气相法^[12-13]

高温气相法主要是指在高温下由分子筛和气相 SiCl_4 的接触反应。反应中每一个脱铝补硅的过程都会脱出一个钠离子, 而反应生成的 AlCl_3 一部分升华逸出, 另一部分与 NaCl 结合生成复盐 NaAlCl_4 残留在孔道内。笔者所在课题组对此进行了研究, 结果表明, 在一定温度和适当的四氯化硅用量下, 在提高硅铝比的同时, 产物的结晶保留度可以达到 90% 以上, 且其结构完整, 无次级中孔道, 抗酸能力、热稳定性、活性及其选择性都显著提高。但一方面因四氯化硅的强挥发性及遇水后所产生的强腐蚀性, 另一方面反应所产生的复盐容易堵塞分子筛孔道且不易清洗完全, 限制了该方法的大规模工业应用。

(上接第 26 页)

- [19] Raval D K, Aatel R G. Grafting of methyl methacrylate onto guar gum by hydrogen peroxide initiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 35(8): 2201 - 2209.
- [20] Taunk K, Behari K. Studies on graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto guar gum[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(13): 2380 - 2385.
- [21] Irit G K, Yagen B, Penhasi A, *et al.* Phosphated crosslinked guar for colon-specific drug delivery: I. Preparation and physicochemical characterization[J]. *Journal of Controlled Release*, 2000, 63(1/2): 121 - 127.
- [22] Soppimath K S, Aminabhavi T M. Water transport and drug release study from cross-linked polyacrylamide grafted guar gum hydrogel microspheres for the controlled release application[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2002, 53(1): 87 - 98.
- [23] Tayal A, Pai V B, Akhan S. Rheology and microstructural changes during enzymatic degradation of a guar-borax hydrogel[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(17): 5567 - 5574.
- [24] Thimma R T, Tammishett S. Barium chloride crosslinked carboxymethyl guar gum beads for gastrointestinal drug delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(12): 3084 - 3090.
- [25] Soppimath K S, Kulkarni A R, Aminabhavi T M, *et al.* Controlled re-

lease of antihypertensive drug from the interpenetrating network poly(vinyl alcohol)-guar gum hydrogel microspheres[J]. *Journal of Biomedical Science Polymer Edition*, 2000, 11(1): 27 - 43.

- [26] Kumbhar S G, Kulkarni A R, Dave A M, *et al.* Encapsulation efficiency and release kinetics of solid and liquid pesticides through urea formaldehyde crosslinked starch, guar gum, and starch + guar gum matrixes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(11): 2863 - 2866.
- [27] 李秀瑜, 吴文辉, 王建全, 等. pH 敏感瓜胶/聚丙烯酸半互穿网络水凝胶的溶胀动力学研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2): 177 - 180.
- [28] Krishnaiah Y S R, Satyanarayana S, Prasad R, *et al.* Gamma scintigraphic studies on guar gum matrix tablets for colonic drug delivery in healthy human volunteers[J]. *Journal of Controlled Release*, 1998, 55(2/3): 245 - 252.
- [29] Krishnaiah Y S R, Karthikeyan R S, Satyanarayan V. A three-layer guar gum matrix tablet for oral controlled delivery of highly soluble metoprolol tartrate[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 241(2): 353 - 366.
- [30] 张黎明, 欧富初, 陈汝福. 可降解瓜尔胶载药微胶囊的聚乙烯醇修饰[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(1): 45 - 48.
- [31] 李欣, 周四元, 梅其炳, 等. 尼莫地平缓释水凝胶微球的制备[J]. *中国新药杂志*, 2004, 13(4): 327 - 330. ■

1.5 复合分子筛

Y型分子筛具有均一的孔结构和较强的裂化活性,但是因为受孔径的限制,较大的分子不易接近微孔内的活性中心,不利于渣油中大分子的裂解。尽管Y型分子筛的水热处理具有扩孔功效,但孔道结构不均一是不可避免的。美国美孚(Mobil)石油公司^[14]首次合成了介孔分子筛MCM-41,其孔径在1.5~10.0 nm,具有很大的比表面积和吸附容量,但其缺点是水热稳定性较差,且酸性较弱。为此,刘洪涛等^[15]以高岭土为原料,原位晶化合成高岭土-NaY/MCM-41复合物,开发出具有梯度的大-介-微孔结构的复合分子筛,从而克服了单独的微孔分子筛孔径和介孔分子筛的局限性,实现了介孔分子筛和微孔分子筛的优势互补,但工业应用效果还有待进一步考察。

2 抗重金属污染改性

重金属污染主要是指原油中微量元素钒、镍、铁和铜等对催化裂化催化剂的污染,尤其以钒和镍的污染最为严重。因此重金属镍和钒的钝化是当前提高催化裂化技术的关键之一。我国绝大多数原油镍含量明显高于钒含量,因此对抗镍催化剂的研究起步也相对较早。而随着我国原油进口量的持续增多,进口原油尤其是中东石油,其钒含量明显高于镍含量,因此对抗钒污染催化剂的研究也日益增多。

2.1 抗镍污染

沉积在催化剂上的镍不仅会影响反应产物的分布,导致干气、焦炭产率升高,还会破坏催化剂的结构,导致催化剂置换率偏高。解决镍污染的方法集中在使用抗重金属污染的催化剂、使用镍钝化剂对平衡剂上的镍进行钝化或脱除以及使用磁分离技术去除污染严重的老化剂。高永灿等^[16]就镍对催化剂所产生的污染进行了宏观微反活性实验和微观量子化学研究,结果表明,低价镍(零价)比高价镍(+1、+2价)具有更强的脱氢能力,对催化剂的污染也更严重。而钝镍剂的作用机理^[17]主要是控制镍的价态,使镍处于 Ni^{2+} 的高价状态,且在还原气氛中难以使其还原成 Ni^+ 和 Ni ,由于 Ni^{2+} 的脱氢活性低于 Ni^+ 和 Ni ,因此可起到抑制镍的脱氢活性和抑止积炭污染的作用。较早的钝镍剂一般都使用有机镍,但其毒性较强,对人体和环境危害严重;而现在研究人员对无毒的硅盐^[18]、镁盐^[19]的双重钝化剂(钝镍和钝钒)的钝化机理也已做了详细研究。

2.2 抗钒污染

钒的影响主要是降低催化剂的活性^[20-21],且为不可逆失活。其根本原因在于钒会改变催化剂的结构,具体过程为:①金属配合物在裂化反应器中分解,钒沉积在催化剂颗粒的外表面上;②催化剂进入再生器后,钒在氧化气氛下变成 V_2O_5 ,其熔点为 $690^{\circ}C$,在正常再生条件下熔融呈流动态向沸石迁移;③在钒迁移到沸石中时, V_2O_5 和沸石中的稀土(RE)元素相互作用生成低熔点($540\sim 640^{\circ}C$)的 $REVO_4$ 或 $LaVO_4$ 型化合物,从而破坏了沸石的结晶度;④当催化剂再次进入裂化阶段时,残留的 V_2O_5 将会迅速被还原为 V_2O_4 或 V_2O_3 ,后者很容易被再氧化为 V_2O_5 。此外,在石油加工过程中, Na_2O 的存在将会加速 $REVO_4$ 或 $LaVO_4$ 的形成,因此 Na_2O 在催化剂上的存在会对钒的毒性具有促进作用。据认为,当含钒沸石催化剂的 Na_2O 质量分数超过3%时,可使沸石晶体结晶全部破坏。

目前抗钒剂的开发主要集中于钝钒的FCC催化剂及FCC钝钒剂。第一种是在催化剂的基质中引入抗钒组分,如稀土氧化物、 MgO 、 $\gamma-Al_2O_3$ ^[22]等,使得钒在进入分子筛前先与表面的抗钒组分反应生成高熔点的固化物,从而保护分子筛不被污染;第二种是将抗钒活性组分与载体制成捕钒剂与催化剂并列使用。因为捕钒剂是单独使用的,所以加量可以随装置情况及油品质量而随时进行调整。近年来开发的新型钝钒剂是将抗钒金属氧化物与有机物反应制成有机金属钝化剂随催化原料加入系统,该有机金属钝钒剂具有加量少、活性组分含量高、操作方便等优点,是前2种抗钒技术所不具备的。

3 经特殊改性的FCC催化剂的用途

3.1 FCC脱硫改性

降低催化裂化汽油中的硫含量已成为生产符合我国汽油质量指标要求的关键技术。虽然可以通过原料油预加氢或FCC加氢精制等手段脱硫,但都存在投资大、能耗高、操作费用高等问题,并且汽油加氢的同时会因为烯烃饱和而使辛烷值降低。其他脱硫技术如生物脱硫、吸附脱硫、光催化脱硫等还处于实验室研究阶段,尚不能达到工业化规模。

而开发催化裂化脱硫催化剂的目的是在催化裂化过程中脱硫,最好不需要其他处理过程即可满足降低汽、柴油中硫含量的技术指标。目前对该方面的研究大都集中于控制沸石晶胞尺寸或在催化裂化催化剂表面上负载具有适宜酸性和表面积金属氧化

物,如 Cu、Zn、Fe、Zr、Ce、V、Ga、Mg 或 Ti 等一种或几种氧化物。原料油中的噻吩分子直接以硫原子与吸附剂相互作用,从而有可能避免汽油中竞争分子的影响,因此分子筛能表现出较高的吸附脱硫选择性。

刘立新等^[23]的研究结果表明,具有脱硫性能的 MgO 吸附剂可以与重金属钒反应生成钒酸盐,使得硫与钒竞争 MgO,最终结果是对钝钒有利,但在高温条件下所生成的镁铝尖晶石则可以起到脱硫作用。刘宇键等^[24]就金属化合物与硫化物相互作用进行了分子模拟研究,指出低氧化数钒氧化物有利于促进硫化物的转化,进而提出了针对钒污染的、使用工业平衡剂进行强化降低催化剂上沉积钒氧化数的“择效活化”方法,使催化剂上沉积钒的氧化数下降。重油微反评价结果表明,高钒活化剂进一步表现出明显优于高钒再生剂的降硫作用;高钒人工污染再生剂比未污染剂的降硫作用强,并且经“择效活化”后,高钒污染活化剂进一步表现出明显优于高钒污染再生剂的降硫作用,并通过实验对此进行了证实。美孚石油公司指出,当 USY 沸石的晶胞尺寸为 2.420~2.460 nm 时,其脱硫效果最好。中国石油天然气股份有限公司^[25]开发了一种性能优良的、能降低汽油硫含量的催化裂化催化剂的制备方法,该法是采用高岭土原位晶化合成 Y 型分子筛,在经铵盐和稀土改性格后,以一定比例的硫酸氧钒、硫酸铝、去离子水在 90℃ 下于不锈钢反应器中反应 1 h,制得成品。结果表明,汽油中硫质量浓度可降至 442 μg/mL,较使用常规催化裂化催化剂时降低 36%。

3.2 FCC 多产柴油改性

据统计,我国二次加工生产的柴油量约占柴油总产量的一半,其中催化裂化所产柴油量约占二次加工生产柴油量的 2/3,而炼油厂生产的柴油与汽油的比例(柴、汽比)始终低于市场消费的柴、汽比,因此,增产柴油成为各炼油厂不可回避的问题。

从重油大分子裂解特征^[26]看,降低反应温度和适当缩短反应时间有利于多产柴油,但降低反应温度不利于汽油辛烷值的提高。而催化剂中活性组分分子筛应具有适宜的比表面分布、孔分布、酸分布等,并且载体^[27]大孔表面也应具有足够的酸性活性中心,且其酸性应主要集中在中低酸强度范围内,这样可在保证催化剂在具有较高的大分子烃的裂化活性的同时,还能抑制中间馏分的裂化,维持良好的焦炭选择性。由于载体反应活性不太高,加上油本身生焦趋势强,因此增加载体的大孔道可以明显改善

大分子烃类的扩散速率,有利于降低重油裂化中的生焦量,并可大大降低二次裂化反应的发生,最终提高裂化过程的柴油选择性。常规生产的超稳 Y 型分子筛催化剂活性中心的酸强度高,有利于烃类分子的进一步裂化,因此必须对此进行进一步改性处理。一般的改性方法是在超稳分子筛中引入金属离子进行化学改性,使其具有适宜的酸性分布,以减少中间馏分的再裂化。陆友宝等^[28]研究指出,多产柴油催化剂与传统的催化裂化催化剂的明显区别为:前者微孔(孔径 < 1.7 nm)表面积低于 20%,微孔酸中心含量(mmol/g,氨吸附法)低于 10%。反应结果表明,随着微孔表面酸量下降和孔径大于 5.0 nm 的孔及孔面积的增加,柴油收率上升。

3.3 FCC 多产丙烯改性

目前国内外的催化裂化多产丙烯工艺都是从反应器类型、构造及催化剂等方面对传统的 FCC 工艺进行改进和创新,关于这方面的报道较多。而工艺的核心是把 ZSM-5 沸石作为助剂添加到 FCC 装置中,以达到多产丙烯的目的。但是一般来说,低稀土含量的 Y 型分子筛的氢转移活性低,丙烯产率高;高稀土含量的 Y 型分子筛的氢转移活性高,丙烯产率低,ZSM-5 添加量越高,丙烯产率越高。当主体催化剂具有最小的氢转移活性时,丙烯产率最高。但同时会出现高的干气产量和低的催化活性。为克服上述缺陷,美国 Akzo 公司开发了 TP-1 催化剂^[29],它含有质量分数为 5% 的 ZSM-5,用 P 活化,其特点是既可大幅度提高丙烯产率,同时能够维持高的渣油转化率。20 世纪 80 年代,美孚石油公司^[30]采用 ZSM-5 沸石作为 FCC 催化剂的添加剂以增产丙烯,丙烯收率提高 50%~100%。该公司所开发的 Maxofin 工艺,用 ZSM-5 含量高的添加剂与先进的 FCC 装置相结合,不需采用苛刻的操作条件和高的蒸汽消耗,就能使采用减压渣油作为原料的丙烯质量收率达到 18%。为适应石脑油裂解增产丙烯的需求,日本旭化成工业(Asahi Chemicals Industry)公司开发了一种新型催化剂^[31],所得到的丙烯收率比传统工艺高 10%,乙烯收率比传统工艺低 10%。由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(RIPP)开发的深度催化裂化(DCC)工艺^[32]是以重质油为原料的多产气体烯烃的技术,其所用催化剂^[33]是利用氢转移活性低的超稳态 Y 型分子筛作裂化催化剂的组元,使裂解气体中含有更多的烯烃;再使用含稀土金属和 P 活化的改性 ZSM-5 沸石,进一步择性裂解烷烃以获得更多的低碳烯烃。

该工艺是常规 FCC 与烃类蒸汽裂解工艺的组合,丙烯产率可达 17.4%,汽油产率为 31.9%。美国 Engelhard 公司^[34]采用高岭土原位晶化的方法合成了 ZSM-5 分子筛,并将合成的 ZSM-5 分子筛用于改进催化裂化技术,提高丙烯气体的含量及汽油辛烷值。在 FCC 应用中,添加质量分数为 12.5% 的原位晶化方法合成的 ZSM-5 分子筛与新鲜 ZSM-5 分子筛相比,丙烯质量分数增加 1.0%~5.0%,汽油收率减少 8.0%~12.0%,但焦炭含量略有增加。

4 结语

我国催化裂化工艺经过 40 多年的发展,其生产工艺和技术都已达到或接近世界先进水平,而加工能力也居世界前列。催化裂化的目的也已经由单一的获得轻油组分进化为过程脱硫,多产柴油、丙烯、汽油等。随着国际油价的飙升和环境保护法规的进一步健全,国内的石油化工企业面临残酷的市场竞争,而在现有技术的基础上根据不同的生产目的开发出性能更为优良的催化裂化催化剂,可缓解国内对化工产品的需求,亦可提高我国炼油技术的竞争力。

参考文献

- [1] 申建华,毛学文.焙烧气氛对 REY 沸石分子筛结构稳定性的影响[J].石油化工,1996,25(5):325-329.
- [2] 张信,朱华元,张觉吾,等.无(或少)非骨架铝的超稳 Y 型分子筛[J].石油炼制与化工,1997,28(5):21-24.
- [3] 刘欣梅,阎子峰.草酸对超稳 Y 型分子筛的分子修饰[J].石油与天然气化工,2001,30(3):120-123.
- [4] 刘欣梅,阎子峰,钱岭.草酸对 USY 型分子筛的化学改性[J].石油大学学报:自然科学版,1998,22(6):92-94.
- [5] 刘兴云,张旭政,李宣文.NaY 沸石草酸脱铝[J].高等学校化学学报,1997,18(3):342-347.
- [6] 钱岭,刘欣梅,阎子峰.非缓冲体系酒石酸对超稳 Y 型分子筛的改性研究[J].石油与天然气化工,1997,27(1):39-41.
- [7] Dataka J, Kohdziejski W, Klinowski J, et al. Dealumination of zeolite Y by H₄EDTA[J]. Cata Lett, 1993, 19: 159-165.
- [8] 王中华,吕玉康.氟化铵对高温水热超稳 Y 型分子筛的改性研究[J].石油加工,1993,10(4):84-91.
- [9] 谢鹏,张盈珍,郑禄彬.Y 型沸石用 HCl + NH₄F(H⁺ + F⁻)脱铝[J].催化学报,1993,14(5):407-410.
- [10] 刘欣梅,钱岭,阎子峰.Y 型分子筛化学改性方法评述[J].石油化工高等学校学报,1997,10(4):26-30.
- [11] 谢鹏,张盈珍,郑禄彬.八面沸石用(NH₄)₂SiF₆脱铝补硅的研究[J].催化学报,1993,14(1):32-38.
- [12] Anderson M W, Klinowski J. Zeolite treated with silicon tetrachloride vapour[J]. Chem Soc Faraday Trans I, 1986, 82(2): 1440-1469.
- [13] 邵建国,肖淑勇,孟中岳.有机硅化物对 NaY 沸石的改性[J].催化学报,1993,14(4):74-78.
- [14] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [15] 刘洪涛,鲍晓军,魏伟胜,等.高岭土微球原位晶化合成高岭土: NaY-MCM-41 复合物[J].分子催化,2003,17(4):241-246.
- [16] 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(3):41-45.
- [17] 武权,潘惠芳.一种新型重油催化裂化抗镍钝化剂的开发研究[J].工业催化,2000,8(2):28-33.
- [18] 叶天旭,高永灿,赵树英,等.硅的钝镍作用及机理研究[J].齐鲁石油化工,2000,28(1):17-18.
- [19] 叶天旭,潘惠芳.无毒钝镍剂的应用及机理研究[J].石油与天然气化工,2001,30(4):187-188.
- [20] 徐海,于道永,王宗贤,等.镍和钒对石油加工过程的影响及对策[J].炼油设计,2000,30(11):1-5.
- [21] 程之光.重油加工技术[M].北京:中国石化出版社,1994:99-133,259-266.
- [22] 李晓,钱枫,黄家祯,等.FCC 催化剂的钒危害与捕钒剂的研究: I. 钒危害与 MgO、γ-Al₂O₃ 捕钒剂[J].华东理工大学学报,2000,26(3):265-268.
- [23] 刘立新,施力.催化裂化脱硫钝钒双功能液体助剂的研究[J].精细石油化工,2005(4):26-30.
- [24] 刘宇键,龙军,朱玉霞,等.催化剂上沉积钒氧化数对降低 FCC 汽油中硫含量的影响[J].石油学报(石油加工),2004,20(3):7-12.
- [25] 中国石油天然气股份有限公司.一种降低汽油硫含量的催化裂化催化剂及其制备方法:中国,1597850A[P].2005-03-23.
- [26] 林世雄.石油炼制工程[M].3版.北京:石油工业出版社,2000:322-325.
- [27] 田辉平,杨建,陆友宝,等.MLC 系列催化裂化多产柴油催化剂的研究开发[J].石油炼制与化工,2000,31(8):41-44.
- [28] 陆友宝,田辉平,范中碧,等.多产柴油和液化气的裂化催化剂 RGD 的研究开发[J].石油炼制与化工,2001,32(7):37-41.
- [29] Hairston D. Refiners get cracking on petrochemicals[J]. Chemical Engineering, 1999, 106(5): 30-33.
- [30] Buchanan J S. The chemistry of olefin production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units[J]. Catalysis Today, 2000, 55(3): 207-212.
- [31] Pieiotti M. Novel ethylene technologies developing, but steam cracking remains king[J]. Oil Gas J, 1997, 95(25): 53-56.
- [32] 魏小波.催化裂化多产丙烯助剂 LPI-1 的工业应用[J].炼油技术与工程,2004,34(9):38-41.
- [33] 钱伯章.丙烯的需求与增产丙烯的技术进展[J].石油与天然气化工,1998,27(2):92-95.
- [34] Engelhard Corporation, Iselin, NJ (US). In-situ ZSM-5 Synthesis: US, 6908603 B2[P]. 2005-06-21. ■