

流态化催化裂化废催化剂应用研究进展*

Modification Recycling and Application of Spent FCC Catalyst

黄莹莹¹, 王琳琳^{1,2**}, 陈小鹏^{1,2}, 童张法^{1,2}, 周丹¹

HUANG Ying-ying¹, WANG Lin-lin^{1,2}, CHEN Xiao-peng^{1,2}, TONG Zhang-fa^{1,2}, ZHOU Dan¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西南宁 530004)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resources Processing and Process Intensification Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 53004, China)

摘要:结合典型流态化催化裂化(FCC)废催化剂的物理化学特性,阐述其改性再生及其应用研究进展。FCC废催化剂可以在原本已沉积有Ni的基础上再补充负载Ni制备优良的加氢催化剂并应用于农林产品松脂的催化加氢反应;可以作为催化剂载体进行再利用;可以制备改性催化剂用于废塑料和生物质的裂解;可以经水热反应合成高精度超细分子筛;可以用于废水处理和润滑油、石蜡精制。随着石油化工产业的迅猛发展,FCC废催化剂的排放量不断增长,为了实现FCC废催化剂的资源化再利用,以FCC废催化剂制备加氢催化剂和固体吸附剂具有广阔的应用前景。

关键词:FCC废催化剂 催化加氢 催化剂载体 吸附剂

中图分类号:X742 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2015)01-0065-06

Abstract: In this paper, the morphology, structure and content of Fe, Ni, V and Na of spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst from typical companies were introduced. According to its physicochemical property, the resource recycling and application of spent FCC catalyst was reviewed. The Ni, Fe and V deposited on spent FCC catalyst are common hydrogenation active components. After loading with nickel metal, a set of spent FCC catalyst-supported catalyst was prepared with high activity to hydrogenation of rosin. Spent FCC catalyst was a good catalyst

support for its high specific surface area and thermostability. Spent FCC catalyst could be used to catalytic cracking waste plastics and biomass after the modification for its remained activity. Considering its high content of silicon and aluminum, spent FCC catalyst could be used to hydrothermally synthesize superfine zeolite with high precision. Furthermore, spent FCC catalyst also could be used as an adsorbent to dispose waste water and refine lubricating oil or paraffin for its porosity and adsorptivity. With the develop of petrochemical industry, the amount of

收稿日期:2014-11-10

修回日期:2014-11-20

作者简介:黄莹莹(1989-),女,博士研究生,主要从事林产化工、绿色催化剂方面的研究。

*国家自然科学基金项目(31060102),广西自然科学基金项目(2014GXNSFDA118010,2013GXNSFAA0190507),广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任课题基金项目(2014Z006)和广西研究生教育创新计划项目(YCSZ2012025)资助。

**通讯作者:王琳琳(1971-),女,博士,教授,博士研究生导师,主要从事林产化工、精细化工方面的研究,E-mail:wanglinlin1971@sina.com。

spent FCC catalyst was increased. In order to achieve resource utilization, spent FCC catalyst used as raw material for synthesis of hydrogenation catalyst has broad application prospect.

Key words: spent FCC catalyst, hydrogenation, catalyst support, adsorbent

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150126.013

0 引言

流态化催化裂化 (Fluid Catalytic Cracking, FCC) 是在温度 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 使重质油裂化为 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 气体、汽油和柴油等的过程, 是石油炼制过程中最重要的原油二次加工过程。在此过程中, 原料油所含的金属离子镍 (Ni)、铁 (Fe) 和钒 (V) 等会沉积在 FCC 催化剂表面上, 导致催化剂中毒而失活, 同时结焦、积炭和机械磨损冲击也是其催化剂失活的原因之一。FCC 催化剂失活 (废催化剂) 后主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 还含有少量的 Ni、Fe、V 和 Na 等元素, 具有多孔性分子筛结构, 比表面积和孔体积较大, 具有很好的吸附性能。不同炼油厂 FCC 废催化剂组成不同, 例如, 岳阳众和化工有限公司^[1] 和中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司^[2] 的 FCC 废催化剂的物理化学性质就不完全一致。FCC 催化剂用量很大, 占石油炼制行业催化剂用量的 86% 以上, 全球每年约产生 35 万 t FCC 废催化剂^[3]。在我国, 每年产生的 FCC 废催化剂高达 16 万 t, 并且正以 5% 的年增长率持续增长, 几年内就有可能达到 20 万 t/年的排放量^[4]。FCC 废催化剂不仅排放量大, 而且重金属含量高, 具有较强的污染性, 处理起来特别困难。

传统的掩埋法会造成资源的浪费, 也会导致土壤、地下水和大气严重污染, 许多国家已明令禁止 FCC 废催化剂的直接排放, 我国为落实生态文明建设战略目标也出台了相应的限制措施。除掩埋法外, 常见的处理方法分有两类。一类是以脱金属再生、磁分离等技术为主, 对 FCC 废催化剂进行复活或筛选再次用于 FCC 装置的回收再利用。这类方法具有节约催化剂、减轻环境污染的优点, 但因金属脱除率有限和费用昂贵而应用范围受到限制, 而且这类方法对受污染程度高、结构破坏严重的催化剂处理效果甚微, 不能完全解决 FCC 废催化剂的处理问题。另一类方法是结合 FCC 废催化剂的结构和化学性质, 如分子筛结构以及 Ni、Fe、和 V 等是良好催化加氢活性组分, 将 FCC 废催化剂应用于加氢催化剂、催化剂载体、裂解催化剂、分子筛和吸附剂等方面, 使 FCC 废催化剂得以资源化再利用。FCC 废催化剂特别为农林产品催化加氢的处理提供新途径, 在经济和环保方面都具有应用价值。

1 松脂加氢催化剂的制备

FCC 废催化剂虽然失去了重油催化裂化的活性, 但其自身是一种分子筛催化剂, 具有大量微孔和较大比表面积, 而且造成 FCC 催化剂中毒的金属离子 Ni、V 和 Fe 都是良好的催化加氢活性组分。因此利用 FCC 废催化剂补充负载非贵金属组分 Ni, 可以提高反应效率和降低成本, 为农林产品的催化加氢提供新的催化材料。

松脂是一种大宗的农林产品, 经蒸馏分离后可得到松香和松节油。松香主要成分为枞酸型树脂酸, 包括枞酸、长叶枞酸和新枞酸, 以及海松酸型树脂酸, 包括海松酸、山达海松酸、异海松酸^[5]。枞酸型树脂酸分子所含的共轭双键使松香易被氧化而发黄、变脆, 同时热稳定性降低, 导致产品质量下降。松香经催化加氢反应可去除枞酸型树脂酸的共轭不饱和性, 所生成脂环稳定结构加氢产物即为氢化松香。氢化松香具有较高的抗氧化性, 无结晶趋势, 脆性小、黏结性强、能长期保持弹性、色泽较浅, 被广泛应用于胶粘剂、合成橡胶、涂料、油墨、造纸、电子、食品等工业部门^[6]。松节油是一种优良溶剂, 主要组分为 α -蒎烯和 β -蒎烯, 含量达 90% 以上。其加氢产物为蒎烷 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}$), 是一种具有温和松针气息的透明状液体, 经氧化、还原或裂解可制备一系列萜烯类香料产品。蒎烷有顺式和反式两种同分异构体, 反式蒎烷在氧化反应制造茨醇时会生成副产物, 高顺反比蒎烷具有更高的经济价值。氢化松香与蒎烷的传统制造方法是松脂先经水蒸汽蒸馏分离得到松香和松节油, 松节油精馏分离得到 95% 以上的蒎烯, 然后再分别以松香和蒎烯为原料, 在催化剂的作用下分别催化加氢制得。松香催化加氢属典型的气-液-固非均相反应, 由于松香熔融液存在黏度、枞酸型树脂酸三环菲骨架和蒎烯桥环结构的位阻作用, 气液传质困难, 导致松香催化加氢条件苛刻, 需要以贵金属钯为催化剂, 在反应温度为 $220\sim 280^{\circ}\text{C}$, 氢气压力为 $10\sim 35\text{ MPa}$ 才能进行。蒎烯加氢制备蒎烷的催化剂为 Ranney-Ni, 但反应时间为 $14\sim 20\text{ h}$, 顺反比也仅为 $3\sim 10$ 。因此, 开发一种高活性、选择性和廉价的松香松节油加氢催化剂是一直在探索的课题。

陈献锷等^[7] 将 FCC 废催化剂进行焙烧后, 负载 20% Ni 后进行松节油加氢研究, 在温度 383 K , 压力

2 MPa 和搅拌转速 260 r/min 的条件下反应 1.5 h, 蒞烷转化率达 98.2%, 顺反比为 21.1:1。任璐^[8]在负载了 Ni 后的 FCC 废催化剂松脂加氢反应中, 得到最佳的加氢工艺为温度 468 K、压力 5 MPa、催化剂用量 5 wt%, 反应时间为 60 min, 反应后枞酸和新枞酸的含量分别为 1.20% 和 0.34%, 加氢效果很好。此外, 韦珍苑^[9]将负载镍型 FCC 废催化剂应用于歧化松香腈的加氢反应, 所得歧化松香胺的伯胺纯度和转化率可达 94.58% 和 98.00%, 其中脱氢枞酸胺的含量达到 86.52%, 与常规方法比, 脱氢枞酸胺的含量明显提高。以上研究均表明, 与传统的松脂加氢催化剂 Pd/C 和 Ranney-Ni 相比, FCC 废催化剂在负载适量镍后具有很好的催化加氢活性, 能有效降低反应温度和压力, 缩短反应时间, 同时此类催化剂的制备方法简单、成本较低, 因此, 具有工业应用价值。

2 催化剂载体的制备

FCC 废催化剂的物化性质表明, 他可作为一种性能良好的催化剂载体, 除负载 Ni 制备松脂加氢催化剂外, 还可以负载其他的活性组分, 形成新的催化剂, 满足不同的反应需求。

有专利^[10]利用 FCC 废催化剂, 在不过脱重金属或重金属钝化等中间过程的条件下, 直接将其作为载体用浸渍法制备具有新催化性能的负载型催化剂, 所用成本不超过新鲜催化剂的 1/2, 甚至只达 1/10, 也远低于制备催化剂时购买或制备载体的成本。当负载了第 VIII 族金属, 特别是负载 Co 后, FCC 废催化剂就变成了一种很好的费托催化剂, 可应用于加氢精制及加氢裂化。Vasireddy 等^[11]以恩格尔哈德公司和雅宝公司提供的商业 FCC 废催化剂为载体, 采用湿浸法制备的铁基费托催化剂具有很好的抗摩擦能力, 高的费托活性和选择性, CO 转化率达 81%, C5 烃类选择性为 18.3%。栾金宁^[12]以超声波法或化学法处理后的 FCC 废催化剂为载体, 补充活性组分和其他修饰组分, 制备不同芳烃脱烯催化剂, 均获得较好的脱烯效果, 烯烃脱除率达到 80% 以上。庞玉锋^[13]以 FCC 废催化剂为载体, 利用高温固相扩散法制备钒基混合 C4 烷烃氧化脱氢催化剂, 并进行催化氧化脱氢性能评价, C4 烯烃收率在钒负载量为 15% 时最为理想。FCC 废催化剂作为载体不仅能很好的解决废催化剂的处理问题, 节约制备新催化剂的载体成本, 在使用时也能够有效降低磨损, 形成的细粉量极少, 避免新污染物的生成。此外, FCC 废催化剂作为催化剂载体时, 不需要再经过金属脱除或钝化的中间过程, 有效降低了处理成本。

广西科学 2015 年 2 月 第 22 卷第 1 期

3 裂解催化剂的制备

从催化裂化装置中替换出的 FCC 废催化剂仍具有一定的活性及选择性, 经过复配或改性后可以用于其他催化反应。目前, 将 FCC 废催化剂再利用于其他催化裂化过程的研究主要集中于废弃塑料和生物质材料的催化裂解。

3.1 废弃塑料裂解

随着全球石油化工和塑料工业的迅速发展, 塑料制品广泛应用于工业以及日常生活之中, 大量废弃塑料带来了严重的环境问题。废弃塑料的热裂解是将废弃塑料降解为低分子单体及烯烃类燃油。简单的热降解需要较高温度, 消耗大量能量, 得到的产品沸点宽泛, 价值不高。催化降解可以有效解决这些问题, 该过程与 FCC 装置中重油裂化类似, 因此, FCC 废催化剂对此类反应有较好的催化作用。废弃塑料的主要成分为聚乙烯 (DPE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 以及聚氯乙烯 (PVC) 塑料。Lin 等^[14,15]将经过压碎、成型后筛选的 FCC 废催化剂应用于催化降解聚丙烯时, 发现 FCC 废催化剂能够有效降低反应的表观活化能, 而在随后对 DPE、PP 和 PVC 混合物的裂解反应研究中, FCC 废催化剂也表现出良好的活性及选择性。Elordi 等^[16]将 FCC 废催化剂和膨润土以 1:1 的比例聚合, 在锥形喷射床反应器中催化裂解聚乙烯, 生成的汽油和烯烃产率分别为 50% 和 28%, 而且 FCC 废催化剂酸性温和, 失活率低, 反应过程中副反应得到最小化。FCC 废催化剂用于聚合物催化降解时, 效果没有分子筛好, 需要通过增加废催化剂的用量或加入其他物质来提高降解率。

3.2 生物质裂解

生物质能源的利用一直是研究热点, 生物质经过热裂解或催化裂解可转化为初级液体燃料, 即生物原油。生物原油的原料来源广泛, 其催化裂解工艺与现代炼油技术相似, 已有将 FCC 催化剂应用于木质纤维的催化裂解^[17]以及含少量重金属的 FCC 平衡剂用于甘油和山梨醇催化裂解^[18]的研究报道。Zhang 等^[19]使用新 FCC 催化剂和 FCC 废催化剂对玉米穗进行催化裂解, 并对比了两者的裂解效果, 发现新 FCC 催化剂比 FCC 废催化剂表现出较强的催化活性, 但是石油馏分收率却明显降低, 这是因为 FCC 新催化剂更容易被焦化; 当 FCC 废催化剂应用于秸秆催化裂解时, FCC 废催化剂对乙烯的选择性高于丙烯, 随后, 他们还将 FCC 废催化剂应用于松木屑与塑料 (成分为 DPE、PP 和 PS) 的裂解中, 也取得了很好的效果, 芳香族化合物及烯烃产率分别达 47% (见文

献^[20])和 11.4%(见文献^[21])。FCC 废催化剂表面积炭和金属堆积严重,经活化和酸改性后,催化剂仍保留 Y 型分子筛骨架结构,但孔道结构得到改善,对松香裂解反应显示出良好的催化活性,裂解生成的环烯烃类、醛酮类、醚类和环烷烃类等低沸点油状化合物可用于制备精细化学品和液体燃料油。李掌权等^[22]将经过硫酸改性的 FCC 废催化剂用于松香裂解反应,并与其他文献报道的活性白土等催化剂的性能相比较,结果显示改性 FCC 废催化剂在催化剂用量、反应时间、反应温度等方面都有一定的优势。王琳琳等^[23]在惰性气体的保护下,利用酸改性的 FCC 废催化剂催化黑松香裂解,产物经洗涤过滤后得到复配松香基生物柴油原料,与 0 号石化柴油掺混复配后可得松香基生物柴油。FCC 废催化剂经活化和改性后应用于生物质裂解过程为 FCC 废催化剂的处理提供了一种新途径,但是生物柴油的成分复杂,鉴定困难,而且工业化程度不高,很大程度上限制了这一处理方法的应用。

4 分子筛的合成

FCC 废催化剂细粉的粒径小于 20 μm 占总量的 1/3(见文献^[24]),该粒度不能满足催化反应的需要,但却适宜用作合成高附加值多孔性硅铝材料的原料。采用 FCC 废催化剂细粉合成的 Y 型分子筛比表面积较大,具有高结晶度及热稳定性^[25]。FCC 废催化剂经过研磨后,能有效改善分子筛产品的活性及特质,合成富含铝的 X 型和 Y 型分子筛^[26]。刘欣梅等^[27]以 FCC 废催化剂细粉为原料,通过向合成体系中引入无机盐、调变碱度和结晶温度,调控 Y 型分子筛的粒径,得到具有较高比表面积和相对结晶度的超细 Y 型分子筛。此外,以 FCC 废催化剂为铝源,补充部分硅源,采用自制的导向剂,可水热合成高结晶度和高纯度的 NaY 分子筛^[28]。

5 吸附剂的制备

FCC 催化剂由多孔性分子筛制备得到,一般含有 10%~25%的沸石及一定量的粘土填充剂,比表面积和孔隙率较大,具有良好的吸附性能。FCC 废催化剂只是结构受到一定的破坏,但吸附性能依然良好,可作为吸附剂材料再利用。FCC 废催化剂作为吸附剂应用于废水处理和石油产品精制时,与传统的白土基吸附剂相比,具有成本低,使用量小,最终产生的固体废物体积小等优点,同时能达到废物利用的目的。

5.1 废水处理

FCC 废催化剂用于废水处理的操作过程为,将经处理或未经处理的 FCC 废催化剂单独或与其他吸附剂聚合后,与废水均匀接触足够长的时间,使得有害物质吸附于 FCC 废催化剂表面,形成粘度大于 10^6 CP 的块状固体后,送去地耕处理。

1976 年美国有专利^[29]介绍 FCC 废催化剂作为吸附剂应用于废水中去除铵离子和重金属离子,该方法中 FCC 废催化剂与活性污泥聚合得到的废水处理剂,能够促进生物氧化反应的进行,从而达到废水处理的的目的。同年,日本的 Sanga 等^[30]也采用 FCC 废催化剂来制备废水处理剂,其制备方法是对废催化剂进行碱处理,使废催化剂具有与新分子筛类似的阳离子交换能力。1985 年,美国莫比尔公司与炼厂开发了利用 FCC 废催化剂吸附废水中的有害液固体废物(主要是烃类及有害化学品)的技术。该技术中,FCC 废催化剂不经过任何处理,能够直接使用。Japtiwale^[31]对 FCC 废催化剂固定废水中的铜离子过程进行研究,认为 FCC 废催化剂固定重金属的过程是吸附和离子交换并行过程,其中离子交换占主导地位。Gonzalez 等^[32]把 FCC 废催化剂水热合成富含分子筛的材料后,考查其对水溶解中铬离子(Cr^{3+})的脱除机理,发现 Cr^{3+} 的吸附导致分子筛材料无定形化,但表面离子并未发生改变。

在国内,研究的重点主要在 FCC 废催化剂吸附废水中金属离子的吸附机理,还未见有工业化应用报道。唐玉斌等^[33,34]研究发现 FCC 废催化剂对废水中硫化物、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附行为符合 Freundlich 模式和 Langmuir 模式,为单分子层形式,吸附较易进行。经过活化后,FCC 废催化剂的比表面积和孔体积会得到进一步提高,对工业废水中的金属离子的吸附能力也能得到提高,郑淑琴等^[1]采用酸洗的方法对 FCC 废催化剂进行了改性,证明改性后的 FCC 废催化剂对重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+})具有较强的吸附作用。

5.2 润滑油和石蜡精制

FCC 催化剂含硅酸铝和一定数量的分子筛,具有大量微孔和较大的比表面积,结构与白土相似,因此 FCC 废催化剂可以作为吸附剂用于润滑油石蜡的精制。由于 FCC 废催化剂受到反复高温再生和水蒸汽老化作用,比表面积有所降低,对润滑油精制效果没有白土好^[35],但有实验表明,以 20%~30%的比例与白土混合时,效果与纯白土精制相近,碱性氮略高^[36]。利用 FCC 废催化剂结构具有与白土类似的特点,杨世成等^[37]开发了 FCC 废催化剂替代白土精

制石蜡技术,工艺流程较简单,也未造成石蜡产品重金属污染。

6 展望

FCC 废催化剂是石油炼制行业最大宗固体废弃物,虽然废催化剂已经不能满足 FCC 装置的活性及选择性要求,但是可以作为吸附剂处理废水及精制柴油和润滑油并能成功的应用于其他催化过程。同时,本文也列举了许多 FCC 废催化剂作为原料成功制备其他有用材料的研究,例如制备裂解催化剂和分子筛。这为 FCC 废催化剂的处理提供了很好的参考。相比而言,利用 FCC 废催化剂制备农林加氢催化剂具有更大的潜力,特别是在松脂催化加氢方面,一方面中国是松脂的出口大国,氢化松脂产品具有很大的市场前景,而且使用 FCC 废催化剂制备的新型松脂加氢催化剂反应活性高,成本低,具有经济效益;另一方面 FCC 废催化剂作为固体废弃物不需经过金属脱除或金属钝化就能够再次利用,节约了固体废弃物的处理成本。因此,FCC 废催化剂具有经济环保双重效益,工业应用前景广阔。

参考文献:

- [1] 郑淑琴,黄石,钱东,等. FCC 废催化剂的改性及其对重金属离子的吸附性能[J]. 石油学报(石油加工),2010,26(4):612-616.
Zheng S Q,Huang S,Qian D,et al. Modification of FCC waste catalyst and its adsorption performance for heavy metal ions[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section),2010,26(4):612-616.
- [2] 吴聿,张国静,张新功,等. 化学法 FCC 废催化剂复活工艺及工业应用[J]. 炼油技术与工程,2011,41(11):32-34.
Wu J,Zhang G J,Zhang X G,et al. Production and commercial application of FCC reactive catalyst[J]. Petroleum Refinery Engineering,2011,41(11):32-34.
- [3] Marafi M,Stanislaus A,Furimsky E. Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts: Regeneration, Rejuvenation, Reclamation, Environment and Safety[M]. The Netherlands: Elsevier,2010:102-105.
- [4] 周明,吴聿,叶红,等. FCC 废催化剂的处理与综合利用[J]. 石油化工安全环保技术,2011,27(4):57-59.
Zhou M,Wu J,Ye H,et al. Treatment and comprehensive utilization of FCC spent catalyst[J]. Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology,2011,27(4):57-59.
- [5] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(I)——松香的组成与性质[J]. 林产化工通讯,2002,36(4):29-31.
Song Z Q. Fine chemical application of rosin (I) — composition and properties of rosin [J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products,2002,36(4):29-31.

- [6] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 第2版. 北京:中国林业出版社,1996:227-234.
Cheng Z. Production Technology of Natural Resin[M]. Second Edition. Beijing: China Forestry Publishing, 1996:227-234.
- [7] 陈献锷,陈小鹏,梁杰珍,等. FCC 废催化剂负载镍催化松节油加氢性能研究[J]. 广西大学学报:自然科学版,2012,37(6):1115-1120.
Chen X K,Chen X P,Liang J Z,et al. Catalytic hydrogenation of turpentine over FCC waste catalyst - supported nickel[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition,2012,37(6):1115-1120.
- [8] 任璐. FCC 废触媒负载镍催化松脂加氢性能表征及其 GC-MS 法研究反应历程[D]. 南宁:广西大学,2014:55-56.
Ren L. Performance of Pine Gum Hydrogenation Over Spent FCC Catalyst Support Nickel Catalyst and Study of Reaction Mechanism[D]. Nanning:Guangxi University,2014:55-56.
- [9] 韦珍苑. 松香树脂酸单离及其 FCC 废触媒负载镍催化加氢制备歧化松香胺研究[D]. 南宁:广西大学,2014:48-49.
Wen Z Y. The Isolation of Rosin Acid and the Preparation of Disproportionated Rosin Amine by Catalytic Hydrogenation of FCC Waste Catalyst-supported Nickel [D]. Nanning:Guangxi University,2014:48-49.
- [10] Gangwal S,Jothimurugesan K. Attrition Resistant Catalysts and Sorbents Based on Heavy Metal Poisoned FCC Catalysts:US,5928980[P]. 1999-07-27.
- [11] Vasireddy S,Campos A,Miamee E,et al. Study of attrition of Fe-based catalyst supported over spent FCC catalysts and their Fischer-Tropsch activity in a fixed bed reactor[J]. Applied Catalysis A: General,2010,372:184-190.
- [12] 栾金宁. FCC 废催化剂用于芳烃脱氢催化剂的研究[D]. 上海:华东理工大学,2012:41-42.
Luan J N. Study of Spent FCC Catalyst to Remove the Trace Olefins in Aromatics[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology,2012:41-42.
- [13] 庞玉锋. 混合 C4 烷烃脱氢制混合 C4 烯烃[D]. 北京:中国石油大学,2011:24-26.
Pang Y F. Dehydrogenation of C4 Paraffins to C4 Olefins[D]. Beijing:China University of Petroleum,2011:24-26.
- [14] Lin Y H,Yang M H. Chemical catalysed recycling of polypropylene over a spent FCC catalyst and various commercial cracking catalysts using TGA[J]. Thermochemica Acta,2008,470(1-2):52-59.
- [15] Lin Y H,Yang M H,Wei T T,et al. Acid-catalyzed conversion of chlorinated plastic waste into valuable hydrocarbons over post-use commercial FCC catalysts [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2010,87(1):154-162.
- [16] Elordi D,Olazar M,Castaño P,et al. Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed [J]. Industrial and Engineering Chemistry Re-

- search, 2012, 51(43):14008-14017.
- [17] Mante O D, Agblevor F A, McCling R. A study on catalytic pyrolysis of biomass with Y-zeolite based FCC catalyst using response surface methodology[J]. Fuel, 2013, 108:451-464.
- [18] Corma A, Huber G W, Sauvanaud L. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Fluid catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(2):307-327.
- [19] Zhang H, Xiao R, Wang G, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed with fresh and spent fluidized catalytic cracking(FCC) catalysts[J]. Energy Fuels, 2009, 23(12):6199-6206.
- [20] Zhang H, Xiao R, Jin B, et al. Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts[J]. Bioresource Technology, 2013, 137:82-87.
- [21] Zhang H, Nie J, Xiao R, et al. Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor[J]. Energy Fuels, 2014, 28(3):1940-1947.
- [22] 李掌权. 酸改性 FCC 废触媒催化松香裂解制备生物柴油研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014:67-68.
Li Z Q. Study on Preparation Biodiesel from Rosin Cracking by Acid-modified FCC Spent Catalyst[D]. Nanning: Guangxi University, 2014:67-68.
- [23] 王琳琳, 陈小鹏, 李掌权, 等. FCC 废触媒负载酸催化黑松香裂解制备生物柴油的方法: 中国, CN1034841-43A [P]. 2014-01-01.
Wang L L, Chen X P, Li Z Q, et al. A Method for Preparation of Biodiesel Using Spent FCC Catalyst-supported Acid Catalyst: China, CN103484143A [P]. 2014-01-01.
- [24] 刘新梅, 梁海宁, 李亮, 等. 以废催化剂细粉合成小晶粒 Y 型分子筛[J]. 催化学报, 2010, 31(7):833-838.
Liu X M, Liang H N, Li L, et al. Preparation of ultra-fine Y zeolite from spent fluid catalytic cracking catalyst powders[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7):833-838.
- [25] Liu X L, Li L, Yang T T, et al. Zeolite Y synthesized with FCC spent catalyst fines: Particle size effect on catalytic reactions[J]. Journal of Porous Materials, 2012, 19(1):133-139.
- [26] Basaldella E I, Paladino J C, Solari M, et al. Exhausted fluid catalytic cracking catalysts as raw materials for zeolite synthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3-4):186-191.
- [27] 刘欣梅, 李亮, 杨婷婷, 等. FCC 废催化剂细粉合成超细 Y 分子筛[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(4):555-560.
Lang X M, Li L, Yang T T, et al. Synthesis of super-fine Y zeolite with FCC spent catalyst fine[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(4):555-560.
- [28] 杨贵东, 邢伟, 刘欣梅, 等. 以催化裂化废催化剂为原料合成 NaY 分子筛的研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25(2):201-205.
Yang G D, Yan W, Liu X M, et al. Synthesis of NaY zeolite using fluid catalytic cracking waste catalyst[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(2):201-205.
- [29] Arthur W L, Murray H, Schwartz R D. Method of Treating Waste Water: US, 3968036 [P]. 1976-07-06.
- [30] Sanga S, Nishimura Y. Sewer Waste Water Treating Agent Produced from Waste Cracking Catalyst: US, 3960760 [P]. 1976-06-01.
- [31] Japtiwale N S. Spent Fluidized Cracking Catalyst (FCC)-A Potential Adsorbent for Heavy Metals [D]. US: Oklahoma State University, 2013:12-14.
- [32] Gonzales M R, Pereyra A M, Torres Sánchez R M, et al. Chromium removal by zeolite-rich materials obtained from an exhausted FCC catalyst: Influence of chromium incorporation on the sorbent structure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 408:21-24.
- [33] 唐玉斌, 陈芳艳, 张洪林, 等. FCC 废催化剂对硫化物的吸附热力学及动力学[J]. 抚顺石油学院学报, 1998, 18(4):1-3.
Tang Y B, Chen F Y, Zhang H L, et al. Thermodynamics and dynamics for adsorption of sulphide onto waste FCC catalyst[J]. Journal of Fushun Petroleum Institute, 1998, 18(4):1-3.
- [34] 唐玉斌, 陈芳艳, 张洪林, 等. FCC 废催化剂对水中铜(II)的吸附[J]. 中国环境科学, 1999, 19(2):153-159.
Tang Y B, Chen F Y, Zhang H L, et al. Adsorption of Cu²⁺ onto waste FCC catalyst[J]. China Environmental Science, 1999, 19(2):153-159.
- [35] 朱军, 赵良, 张莉苹, 等. FCC 废催化剂精制润滑油研究[J]. 润滑油, 2002, 17(2):13-15.
Zhu J, Zhao L, Zhang L P, et al. Research on refining lubricating base oil with used FCC catalysts[J]. Lubricating Oil, 2002, 17(2):13-15.
- [36] 袁雪芝. 利用 FCC 废催化剂混入白土精制加工润滑油基础油[J]. 润滑油, 1995(3):9-10.
Yuan X Z. Refining lubricating base oil using FCC used catalyst mixing with clay[J]. Lubricating Oil, 1995(3):9-10.
- [37] 杨世成, 李维彬, 张淑艳, 等. FCC 废催化剂用于石蜡吸附精制过程的研究[J]. 天津化工, 2004, 18(5):45-47.
Yang S C, Li W B, Zhang S Y, et al. Adsorption refining process of paraffin using spent FCC catalyst[J]. Tianjin Chemical Industry, 2004, 18(5):45-47.

(责任编辑: 尹 闯, 黎贞崇)