

一种拟薄水铝石及其制备方法、以及一种含该拟薄水铝石的催化裂化催化剂及其制备和应用

技术领域

本发明涉及一种拟薄水铝石及其制备方法。本发明还涉及一种含该拟薄水铝石的重油催化裂化催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

催化裂化是重油加工的重油手段，目前使用的催化裂化催化剂通常包括分子筛和基质材料，氧化铝基质由于具有良好的重油裂化能力，得到了广泛应用。一种常用的氧化铝基质材料是拟薄水铝石。拟薄水铝石在石油炼制和石油化工催化剂中应用广泛，常用作催化裂化催化剂的粘结剂以及加氢催化剂载体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的前驱物。拟薄水铝石酸化后具有良好的粘结性能，可以作为催化裂化催化剂的粘结剂，在催化剂制备成形后还能够形成一定的中孔结构。

拟薄水铝石的化学式为 $\text{AlOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$, 特别地 0.08-0.62), 是含水量大于薄水铝石而晶粒粒径小于薄水铝石的铝氧化合物。它是合成氢氧化铝过程中易生成的一种晶相，结晶不完整，其典型晶型是很薄的皱折片晶。

拟薄水铝石的制备方法很多，主要包括醇铝水解法和沉淀法等，沉淀法又分为酸法和碱法两大类。

醇铝水解法以金属铝和高级醇(正戊醇、正己醇、异丙醇)为原料，通过在催化剂存在下金属铝与醇反应形成醇铝，再水解得到拟薄水铝石。但该方法生产成本高，生产工艺复杂。

碱沉淀法是指利用碱中和沉淀酸性铝盐制备拟薄水铝石的方法，常用的铝盐有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 等，常用碱沉淀剂有 NaOH , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaAlO_2 , Na_2CO_3 等。

酸沉淀法是指采用酸中和沉淀碱性铝酸盐制备拟薄水铝石的方法，碱性铝酸盐一般为铝酸钠，所用的酸可以是强酸(HNO_3 、 H_2SO_4 等)，也可为弱酸(NH_4HCO_3 、 NaHCO_3 等)及 CO_2 等。其中 $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 法又称碳化法，碳化法制备拟薄水铝石可以依托烧结法生产氧化铝工艺，利用中间产物 NaAlO_2 溶液和铝厂废气 CO_2 作

为反应原料，工艺简单，且生产过程中的副产物、废液等都可以返回氧化铝的生产流程再利用，是目前工业生产拟薄水铝石成本最低的方法。

常规碳化法制备的拟薄水铝石结晶度低，可几孔径仅为 3.8nm，制备成催化裂化催化剂时仅能提供 3.8nm 的中孔结构。现有拟薄水铝石经过酸化处理后，所制备的催化裂化催化剂，可几孔径不超过 4.5nm，难以形成可几孔径更大的孔道结构。催化裂化原料分子尺寸较大，在 3.8nm 或 4.5nm 的孔道内扩散受到明显的阻碍作用。这种阻碍作用限制了重油原料分子的高效扩散和转化，不利于降低焦炭产率和提升产物分布。

CN110304644A 公开了一种碳化法生产高纯高黏拟薄水铝石的方法。其通过预分解提纯铝酸钠溶液得到高纯铝酸钠溶液后和二氧化碳气反应，得到了高纯拟薄水铝石。但该拟薄水铝石可几孔径不高，用于催化裂化催化剂制备过程中无法提供更大的孔径。

现有拟薄水铝石制备的催化裂化催化剂焦炭选择性不佳。目前尚未见文献报道通过碳化法制备的拟薄水铝石酸化胶溶后应用于催化裂化催化剂中能够提供更大的可几孔径分布。

发明内容

本发明要解决的第一个技术问题是提供一种酸化后能够产生更大中孔结构的拟薄水铝石。

本发明要解决的第二个技术问题是提供一种该拟薄水铝石的制备方法。

本发明要解决的第三个技术问题是提供一种催化裂化催化剂，该催化剂含有特定晶体特征的拟薄水铝石，用于催化裂化反应焦炭产率较低。

本发明要解决的第四个技术问题是提供所述催化裂化催化剂的制备和应用方法。

具体来说，本发明提供了下述三组技术方案 A、B 和 C：

A1. 一种拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$ ， $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.0-1.5。

A2. 按照技术方案 A1 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 且不超过 12nm 例如为 4.8nm-11nm; 所述拟薄水铝石的可几孔径优选为 5nm-10nm。

A3. 按照技术方案 A1 或 A2 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 该拟薄水铝石的 $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.1-1.3。

A4. 按照技术方案 A1、A2 或 A3 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%, 所述胶溶指数例如为 93%-99%; 所述拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%, 所述拟薄水铝石的结晶度例如为 88%-108%; 所述拟薄水铝石的孔容为 0.3cm³/g-0.58cm³/g 例如为 0.31cm³/g-0.52cm³/g。

A5. 一种拟薄水铝石的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 使铝酸钠溶液与 CO₂ 反应, 形成第一浆液;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 得到老化之后的浆料; 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化, 老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C;

(3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

A6. 按照技术方案 A5 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液的浓度以 Al₂O₃ 计为 5-60g/L; 所述铝酸钠溶液与 CO₂ 反应终点 pH 值为 8.5-10.5。

A7. 按照技术方案 A5 或 A6 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO₂ 反应的条件包括, 反应起始温度 10-35°C, 在铝酸钠溶液中通入 CO₂ 浓度为 20%-100 体积%的含 CO₂ 气体进行反应, 反应终点温度优选 15-55°C。

A8. 按照技术方案 A5、A6 或 A7 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中浆料老化温度为 120-180°C, 老化压力为 0.2-1Mpa, 老化时间为 2-10h。

A9. 按照技术方案 A5 或 A8 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中静止老化时间为 1-4h 例如 2-3h, 搅拌下老化时间为 1-6h。

A10. 按照技术方案 A5、A6 或 A7 或 A8 或 A9 所述的方法, 其特征在于, 所述老化温度为 135-180°C, 所述老化优选为恒温老化。

A11. 按照技术方案 A5、A6 或 A7 或 A8 所述的方法，其特征在于，所述搅拌老化的搅拌速度为 50-400r/min。

A12. 技术方案 A1-A4 任一项所述的拟薄水铝石在催化剂制备中的应用。

B1. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计 10 重量 %-50 重量 % 的 Y 型分子筛、以干基计 0-40 重量 % 的其它分子筛、以氧化铝计 10 重量 %-40 重量 % 的具有特定晶体特征的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量 %-20 重量 % 的粘结剂和以干基计 10 重量 %-80 重量 % 的粘土；所述的具有特定晶体特征的拟薄水铝石， $D_{(130)}/D_{(020)}=1-1.5$ ， $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$ ，其中 $D_{(130)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (130) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸， $D_{(020)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (020) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸。

B2. 按照技术方案 B1 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述具有特定晶体特征的拟薄水铝石的孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}-0.58\text{cm}^3/\text{g}$ ，可几孔径大于 4.5nm-12nm，胶溶指数 90%-100%，优选的，所述拟薄水铝石的可几孔径为 5nm-10nm，结晶度为 85%-110%，所述具有特定晶体特征的拟薄水铝石的 $D_{(130)}/D_{(020)}$ 优选为 1.1-1.3；所述的其它分子筛优选为 MFI 结构沸石、Beta 沸石、非沸石分子筛的一种或几种。

B3. 按照技术方案 B1 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述 Y 型分子筛为 REY、REHY、DASY、SOY、PSRY、HSY、HRY 中的一种或多种；所述的其它分子筛为 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种。

B4. 按照技术方案 B1-B3 任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的具有特定晶体特征的拟薄水铝石， $D_{(130)}$ 为 6.5-8.2nm 例如 7.8-8.2nm， $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.22-1.29，可几孔径优选为 7.4-8.5nm 例如 7.8-8.5nm。

B5. 按照技术方案 B1-B4 任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm。

B6. 一种催化裂化催化剂的制备方法，包括制备特定晶体特征的拟薄水铝石，形成包括所述特定晶体特征的拟薄水铝石、Y 型分

子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液，喷雾干燥的步骤。

B7. 按照技术方案 B6 所述的方法，其特征在于，其中，所述特定晶体特征的拟薄水铝石的制备方法包括以下步骤：

(1) 将铝酸钠溶液与 CO_2 反应，生成第一浆液；

(2) 将上述第一浆液在一定条件下老化，形成第二浆液；所述一定条件下老化：先静止老化，然后在搅拌下老化，老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ；

(3) 第二浆液过滤、洗涤、干燥得到具有特定晶体特征的拟薄水铝石。

B8. 按照技术方案 B7 所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，所述铝酸钠溶液的 Al_2O_3 浓度为 $5\text{-}60\text{g/L}$ ；所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 $8.5\text{-}10.5$ 。

B9. 按照技术方案 B7 或 B8 所述的方法，其特征在于，步骤(1)中，所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括，反应起始温度 $10\text{-}35^\circ\text{C}$ ，在铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 $20\text{体积}\%\text{-}100\text{体积}\%$ 的含 CO_2 气体进行反应，反应终点温度优选 $15\text{-}55^\circ\text{C}$ 。

B10. 按照技术方案 B7、B8 或 B9 所述的方法，其特征在于，老化压力为 $0.2\text{-}1\text{Mpa}$ ，老化时间为 $2\text{-}10\text{h}$ ；优选的，步骤(2)中静止老化时间为 $1\text{-}4\text{h}$ 例如 $2\text{-}3\text{h}$ 后，搅拌下老化时间为 $1\text{-}6\text{h}$ 。

B11. 按照技术方案 B10 所述的方法，其特征在于，所述老化温度为 $135\text{-}180^\circ\text{C}$ ，所述老化优选为恒温老化，所述搅拌老化的搅拌速度优选为 $50\text{-}400\text{r/min}$ 。

B12. 根据技术方案 B7 所述的方法，其特征在于，步骤(3)所述洗涤条件为：用 $70\text{-}100^\circ\text{C}$ 的去离子水洗涤至湿滤饼 pH 值为 $7\text{-}7.5$ ；步骤(3)所述干燥，干燥温度为 $70\text{-}98^\circ\text{C}$ 。

B13. 按照技术方案 B6 所述的方法，其特征在于，所述催化裂化催化剂的制备方法为包括：将具有特定晶体特征的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 $5\text{-}25\text{重量}\%$ ，加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的具有特定晶体特征的拟薄水铝石的质量比为 $0.037\text{-}0.104$ ，盐酸的浓度可以为 $10\text{-}37\text{重量}\%$ ，然后与含 Y 型

分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液混合得到胶体浆液，浆液的固含量优选为 20-40 重量%，喷雾干燥，任选洗涤和干燥。

B14. 一种催化裂化方法，包括在 FCC 条件下，将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤，其特征在于，所述的催化裂化催化剂为技术方案 B1-B5 任意一项所述的催化裂化催化剂或技术方案 B6-B13 任一项得到的催化裂化催化剂接触反应的步骤；所述的 FCC 条件例如：反应温度为 480-530°C，反应时间 1-10 秒，剂油比为 3-20: 1 重量比。

C1. 一种拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 和 $D_{(020)}$ 的比值为 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0-1.5$ ，优选地，1.1-1.3。

C2. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法(XRD)测量，根据 Scherrer

公式 $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ 计算晶粒大小 D ，其中 $K=1.075$ ， λ 为阳极辐射 $K\alpha_1$ 谱线的波长， β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽(单位为弧度)， θ 为衍射峰的 Bragg 衍射角(单位为度)，即， $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于

(130)晶面的晶粒大小， $D_{(130)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{130} \times \cos \theta}$ ， β_{130} 为样品(130)衍射峰(对应 $2\theta=38.3^\circ$)的半峰宽； $D_{(020)}$ 表示样品在垂直于(020)晶面的晶粒大小，

$D_{(020)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{020} \times \cos \theta}$ ， β_{020} 为样品(020)衍射峰(对应 $2\theta=14.1^\circ$)的半峰宽。

C3. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，拟薄水铝石的分子式为 $AlOOH \cdot nH_2O$ ， $n=0.08-0.62$ ，其晶粒大小 $D_{(130)}$ 不大于 10nm。

C4. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4nm-10nm$ ，优选地，6.5-8.2nm，或者 7.8-8.2nm。

C5. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 且不超过 12nm，例如 4.8nm-11nm，或者 5nm-10nm。

C6. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%, 例如 88%-108%。

C7. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%, 例如 93%-99%。

C8. 根据前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.58\text{cm}^3/\text{g}$, 例如 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.52\text{cm}^3/\text{g}$ 。

C9. 一种制备拟薄水铝石的方法, 包括以下步骤:

(1) 使铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 得到老化之后的浆料; 所述一定条件下老化: 先静置老化, 然后在搅拌下老化, 老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ;

(3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

C10. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液的浓度以 Al_2O_3 计为 $5\text{-}60\text{g/L}$; 所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 $8.5\text{-}10.5$ 。

C11. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括, 反应起始温度 $10\text{-}35^\circ\text{C}$, 在铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 $20\%\text{-}100$ 体积%的含 CO_2 气体(余量为惰性气体如氮气)进行反应, 反应终点温度优选 $15\text{-}55^\circ\text{C}$ 。

C12. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(2)中浆料老化温度为 $120\text{-}180^\circ\text{C}$, 老化压力为 $0.2\text{-}1\text{MPa}$, 老化时间为 $2\text{-}12\text{h}$, 例如, $2\text{-}10\text{h}$ 。

C13. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(2)中静置老化时间为 $1\text{-}8\text{h}$, 例如 $2.5\text{-}7\text{h}$, 或 $1\text{-}4\text{h}$, 例如 $2\text{-}3\text{h}$, 搅拌下老化时间为 $1\text{-}6\text{h}$ 。

C14. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 所述老化温度为 $135\text{-}180^\circ\text{C}$, 所述老化优选为恒温老化。

C15. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石

的方法，其特征在于，所述搅拌老化的搅拌速度为 50-450r/min，100-400r/min。

C16. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(2)中，

静置老化的条件包括：温度为 120-180°C，优选 135-180°C，压力为 0.2-1MPa，时间为 1-8h，例如 2.5-7h，搅拌速度为 100-450r/min；

搅拌下老化的条件包括：温度为 120-180°C，优选 135-180°C，压力为 0.2-1MPa，时间为 1-6h，例如 1-5h；

优选地，静置老化的时间与搅拌下老化的时间的比值为 1-5:1，优选 1.25-3:1。

C17. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(3)所述洗涤条件为：用 70-100°C的去离子水洗涤至湿滤饼 pH 值为 7-7.5；步骤(3)所述干燥，干燥温度为 70-98°C。

C18. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石在石油工业中用作催化剂、载体、粘结剂；在汽车工业中用作汽车尾气处理催化剂的载体涂层；在消防领域用作阻燃材料的添加剂；在造纸行业中用作高档喷墨打印纸中的吸墨涂层；在环保行业中用作气体净化吸附剂、饮用水除氟剂、工业污水颜色和气味消除剂；在建筑行业用作涂料添加剂；陶瓷复合材料中的增强剂中的用途。

C19. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 Y 型分子筛、以干基计 0-40 重量%的其它分子筛、以氧化铝计 10 重量-40 重量%的按照前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量-80 重量%的粘土；

优选地，所述的其它分子筛为 MFI 结构沸石、Beta 沸石、非沸石分子筛的一种或几种，更优选地，所述的其它分子筛为 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种；和/或，

优选地，所述 Y 型分子筛为 REY、REHY、DASY、SOY、PSRY、HSY、HRY 中的一种或多种。

C20. 一种制备前述 C 系列技术方案中任一项的催化裂化催

化剂的方法，包括以下步骤：

制备按照前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石，
形成包括所述的拟薄水铝石、Y 型分子筛、任选的其它分子筛、
粘结剂、粘土和水的浆液，和
喷雾干燥。

C21. 按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其特征在于，所述方法为包括：

将按照前述 C 系列技术方案中任一项的拟薄水铝石与水打浆，
形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 5-25 重量%，

加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的所述的拟薄水铝石的质量比为
0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，

然后与含 Y 型分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的
浆液混合得到胶体浆液，浆液的固含量优选为 20-40 重量%，

喷雾干燥，和

任选地，洗涤和干燥。

C22. 一种催化裂化方法，包括在 FCC 条件下，将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤，其特征在于，所述的催化裂化催化剂为按照前述 C 系列技术方案中任一项的催化裂化催化剂或按照前述 C 系列技术方案中任一项的制备催化裂化催化剂的方法得到的催化裂化催化剂；例如，所述的 FCC 条件包括：反应温度为 480-530°C，反应时间 1-10 秒，剂油比为 3-20:1 重量比。

具体实施方式

本文中，压强为表压，除非明确指出。

本文中，含量是基于重量百分比的值，除非明确指出。

本文中，铝酸钠和偏铝酸钠是同义的，均是指： NaAlO_2 。

本发明提供一种的拟薄水铝石，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 和 $D_{(020)}$ 的比值为 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0-1.5$ ，优选地，1.1-1.4，或者 1.1-1.3，或者 1.2-1.35，或者 1.22-1.29。

晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法(XRD)测量，根据 Scherrer 公式 $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ 计算晶粒大小 D，其中 $K=1.075$ ， λ 为阳极辐射 $K\alpha_1$

谱线的波长, β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽(单位为弧度), θ 为衍射峰的 Bragg 衍射角(单位为度), 即, $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于 (130) 晶面的晶粒大小, $D_{(130)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{130} \times \cos \theta}$, β_{130} 为样品 (130) 衍射峰(对应 $2\theta = 38.3^\circ$) 的半峰宽; $D_{(020)}$ 表示样品在垂直于 (020) 晶面的晶粒大小, $D_{(020)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{020} \times \cos \theta}$, β_{020} 为样品 (020) 衍射峰(对应 $2\theta = 14.1^\circ$) 的半峰宽。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的分子式为 $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0.08 - 0.62$, 其晶粒大小 $D_{(130)}$ 不大于 10nm。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)} = 4\text{nm} - 10\text{nm}$, 优选地, 5nm-8.5nm, 或者 5.1-8.5nm, 或者 5.5-8.5nm, 或者 6-8.2nm, 或者 6.5-8.2nm, 或者 7.8-8.2nm。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 且不超过 12nm, 例如 4.5nm-9nm, 或者 4.8nm-11nm, 或者 5-10nm, 或者 5nm-9nm, 或者 6-8.5nm, 或者 7-9nm, 或者 7.4-8.5nm, 或者 7.8-8.5nm。所述孔径指直径。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%, 例如 88%-108%, 或者 90%-105%, 或者 99%-105%。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%, 例如 93%-99%。

本发明提供的拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g} - 0.58\text{cm}^3/\text{g}$, 例如 $0.31\text{cm}^3/\text{g} - 0.52\text{cm}^3/\text{g}$, 或者 $0.33 - 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明还提供一种所述拟薄水铝石的制备方法, 该方法包括以下步骤:

- (1) 使铝酸钠(或称偏铝酸钠)溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液;
- (2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 得到老化之后的浆料(称为第二浆液); 优选地, 所述一定条件下老化: 先静置老化, 然后在搅拌下老化, 老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ;
- (3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法, 在步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液的浓度以 Al_2O_3 计优选为 5-60g/L。所述铝酸钠溶液可以

商购或按照现有方法制备。例如,所述铝酸钠溶液的制备方法包括:将氢氧化铝和碱液在温度 90-120°C 下反应 1-4h, 稀释到 Al_2O_3 浓度为 5-60g/L。所述碱液例如为氢氧化钠溶液。所述铝酸钠溶液的苛性比例例如为 1.0-3.2。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(1)中,使铝酸钠溶液与 CO_2 接触反应,可以在铝酸钠溶液中通入含 CO_2 的气体进行反应,所述含 CO_2 气体中 CO_2 的体积浓度为 20-100%,例如为 40-100 体积% (余量为惰性气体如氮气)。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(1)中,铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点的 pH 值为 8.5-10.5。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(1)中,反应起始温度优选为 10-35°C,反应终点时的温度优选为 15-55°C。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(1)中,使铝酸钠溶液与 CO_2 接触反应,铝酸钠溶液与 CO_2 反应的反应时间优选为 20-70 分钟。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(1)中,铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括,反应起始温度 10-35°C,反应时间 20-70 分钟,反应终点温度 15-55°C。铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 8.5-10.5。优选的,所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应,将铝酸钠溶液与含 CO_2 的气体接触反应,所述含 CO_2 的气体中 CO_2 的体积浓度为 20%-100% (余量为惰性气体如氮气)。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,使所述第一浆液在一定条件下老化。在一种实施方式中,老化温度为 100-185°C,例如 120-180°C,优选 135-180°C。可以将第一浆液加热到 100-185°C,优选 120-180°C,或 135-180°C,然后在该温度下老化。优选的,第一浆液从反应终点温度升高到老化温度的时间不超过 60 分钟。优选的,从老化开始到老化结束的温度在恒温下进行,所述恒温老化是指控制静置老化和搅拌老化的温度基本不变,例如静置老化和搅拌老化温度的相差最好不超过 2°C。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,老化压力优选为 0.2-1MPa。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,搅拌速度控制 50-400r/min。所述搅拌可以采用现有搅拌方法,通过搅拌,老化浆液在搅拌桨的带动下在老化釜中旋转。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,所述老化的老化时间为 2-12h,例如, 2-10h。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,先在一定温度下静置老化然后在搅拌下老化。所述静置老化,老化时不进行搅拌,使浆液处于静止状态例如将浆液静置一段时间。优选的,先将第一浆液在老化温度下静置老化 1-8h,例如 2.5-7h, 1-4 小时例如 2-3h,然后在老化温度下搅拌老化 1-6 小时。搅拌速度 50-450r/min,例如 50-400r/min,或者 60-400r/min,或者 100-400r/min。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,使第一浆液在一定条件下老化,老化温度为 100-185°C,例如 120-180°C,压力为 0.2-1MPa 恒温反应 2-10h 进行老化;其中,先将第一浆液静置老化 1-4 小时例如 2-3h,然后保持老化温度和压力,施加搅拌,搅拌速度控制 50-400r/min 例如 60-400r/min,搅拌老化时间 1-6h。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,静置老化的条件包括:温度为 120-180°C,优选 135-180°C,压力为 0.2-1MPa,时间为 1-8h,例如 2.5-7h,搅拌速度为 100-450r/min;

搅拌下老化的条件包括:温度为 120-180°C,优选 135-180°C,压力为 0.2-1MPa,时间为 1-6h,例如 1-5h;

优选地,静置老化的时间与搅拌下老化的时间的比值为 1-5:1,优选 1.25-3:1。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(2)中,所述老化的温度为 135-180°C,这样获得的催化剂可以具有更好的增加液化气和汽油总产率效果。

根据本发明所述拟薄水铝石的制备方法,在步骤(3)中,老化之后的浆料经过过滤、洗涤、干燥,得到具有特定晶体特征和可几孔径分布的拟薄水铝石。例如,所述洗涤条件为用 70-100°C的去离子水洗涤至湿滤饼的 pH 为 7-7.5。所述干燥温度优选为 60-98°C例如 70-98°C,优选 70-95°C,干燥时间例如 2-4h。

本发明提供的拟薄水铝石具有特定晶体特征，结晶度高、晶粒尺寸大、具有较大可几孔径、胶溶性好（胶溶后可以具有较大的可几孔径并具有良好的耐磨性能），酸化处理后仍具有较大的可几孔径。

本发明提供的拟薄水铝石的制备方法，绿色环保，成本低廉，易于实施，可以得到具有特定晶体特征和可几孔径分布的拟薄水铝石，该拟薄水铝石结晶度高、晶粒尺寸大、可几孔径大、胶溶性好（胶溶后可以具有较大的可几孔径并具有良好的耐磨性能），酸化处理后具有较大的可几孔径和良好的粘结性。

本发明提供的拟薄水铝石，可以用于催化剂制备，其特定的晶粒形貌，在制备催化剂的时候更容易堆积形成稳定的中孔结构，能够获得比现有技术更大的可几孔径，所述拟薄水铝石可以不经扩孔处理直接酸化得到较大可几孔径的催化剂并使催化剂具有良好的强度。例如用于催化裂化催化剂制备能够产生明显的中孔分布，可以获得具有大于 5nm 可几孔径的催化裂化催化剂，在显著改善催化剂孔结构的情况下保持催化剂强度合格。所制备的催化裂化催化剂，能促进重油大分子、反应中间物和产物分子在催化剂中的高效扩散，降低焦炭产率，优化产物分布。

本发明还提供一种催化裂化催化剂，以干基重量为基准，含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 Y 型分子筛、0-40 重量%的其它分子筛，以氧化铝计 10 重量%-40 重量%（例如 15-35 重量%，或者 20-30 重量%）的根据本发明的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量%-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量%-80 重量%的粘土。

在相同条件下，用根据本发明的拟薄水铝石制备的催化裂化催化剂具有更高的液化气和汽油收率。

在本发明提供的催化裂化催化剂中，含有 Y 型分子筛。所述 Y 型分子筛例如 REY、REHY，DASY、SOY、PSRY、HSY、HRY 中的一种或多种。

在本发明提供的催化裂化催化剂中，任选地，还可含有 Y 型分子筛以外的其它分子筛。以所述催化裂化催化剂的重量为基准，以干基计，所述的其它分子筛的含量例如为 0-40 重量%，或者 0-30

重量%，或者 1-20 重量%。所述其它分子筛例如具有 MFI 结构沸石、Beta 沸石、非沸石分子筛的一种或几种。所述 MFI 结构沸石例如 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种，所述 beta 沸石例如 H β ，非沸石分子筛例如磷酸铝分子筛(AIPO 分子筛)、硅铝磷分子筛(SAPO 分子筛)中的一种或多种。优选为具有 MFI 结构的分子筛，可以进一步提高液化气收率。

在本发明提供的催化裂化催化剂中，含有粘土。所述粘土选自用作裂化催化剂组分的粘土中的一种或几种，例如高岭土、多水高岭土(埃洛石)、蒙脱土、硅藻土、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或几种。这些粘土为本领域普通技术人员所公知。优选的，以干基计本发明提供的催化裂化催化剂中所述粘土的含量为 10 重量-80 重量%，例如 20-55 重量%，或者 30-50 重量%。

本发明提供的催化裂化催化剂中，含有粘结剂，所述的粘结剂为氧化铝粘结剂，所述氧化铝粘结剂的含量为 3-20 重量%，例如为 5-15 重量%。

所述氧化铝粘结剂优选铝溶胶，所述催化裂化催化剂中含有以氧化铝计 3-20 重量%，例如 4-10 重量%或 5-15 重量%的铝溶胶。

本发明提供的所述催化裂化催化剂在孔径 3-4nm 例如 3.5-4nm 之间具有孔分布，和在孔径 4.5-10nm，例如 5-9.5nm 或 6.5-9nm 优选 7.7-8.6nm 之间也具有明显的孔径分布。优选的，所述催化裂化催化剂具有双可几孔径分布，孔径较小孔的可几孔径为 3.5-4nm，孔径较大孔的可几孔径在孔径为 4.5-10nm，例如 5-9.5nm 或 6.5-9nm 优选 7.7-8.6nm。

本发明还提供了本发明所述催化剂的制备方法，该制备方法通常包括形成包括根据本发明的拟薄水铝石、Y 型分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液，喷雾干燥，任选洗涤和干燥的步骤。喷雾干燥、洗涤、干燥为现有技术，本发明没有特殊要求。可以按照现有方法制备催化裂化催化剂，例如按照专利 CN1098130A、CN1362472A 所公开的方法制备。

根据一种优选的实施方式，所述催化裂化催化剂的制备方法包

括：将所述根据本发明的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，所述拟薄水铝石浆液其固含量优选 5-25 重量%，然后加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的根据本发明的拟薄水铝石的质量比优选为 0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，然后与含 Y 型分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液混合得到胶体浆液，浆液的固含量优选为 20-40 重量%，喷雾干燥，任选洗涤和干燥。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法还可以包括制备根据本发明的拟薄水铝石，形成包括所述根据本发明的拟薄水铝石、Y 型分子筛、氧化铝粘结剂、粘土和水的浆液，喷雾干燥的步骤。

本发明还提供了一种催化裂化方法，包括在重油 FCC 的条件下将重油与本发明提供的催化裂化催化剂接触反应的步骤。其中，所述的重油例如减压蜡油、常压渣油、减压渣油、重脱沥青油中的一种或多种，所述的 FCC 条件，为重油流化催化裂化的反应条件，通常情况下，该反应的反应温度为 480-530°C，反应时间 1-10 秒，剂油比为 3-20:1 重量比。

本发明提供的催化裂化催化剂，含有所述的根据本发明的拟薄水铝石，具有明显更大的中孔，例如可以在孔径为 5-10nm 具有明显中孔，对重油分子具有更好的扩散性能，活性中心可接近性高，焦炭选择性更低。本发明提供的催化裂化催化剂用于重油催化裂化，较现有含常规拟薄水铝石的催化裂化催化剂具有更低的焦炭选择性，优选情况下可以具有更高的汽油收率和液化气收率。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，无需增加其它粘结剂的使用量，能够在催化剂强度合格的情况下产生明显更大的中孔，例如催化剂可以具有更多大于 5nm 的中孔，显著改善催化剂的孔结构，有利于促进重油大分子、反应中间物和产物分子在催化剂中高效扩散，优选的情况下可以提高汽油和液化气的产率。

具体实施方式

下面的实施将对本发明进一步说明，但不能用于限制本发明。

本申请中，样品的结晶度和晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法 (XRD) 测量，采用 RIPP139-90、RIPP140-90 标准方法(见《石油化

工分析方法》(RIPP 试验方法)杨翠定等编,科学出版社,1990 年出版)测定。

采用外标法,通过测量试样与标样 S87-16b 的 $2\theta=38.3^\circ$ 处(130 晶面)的积分强度,计算出试样中拟薄水铝石的结晶度。标样编号为 S87-16b,由石油化工科学研究院制备且市售可得。经标定,其拟薄水铝石结晶度为 98.0%。按照下式计算试样的结晶度:

结晶度=试样的净积分强度/标样的净积分强度 $\times$ 98.0

根据 Scherrer 公式 $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ 计算晶粒大小,其中 $K=1.075$, λ 为阳极辐射 $K\alpha_1$ 谱线的波长, β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽, θ 为衍射峰的 Bragg 衍射角。 $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于(130)晶面的晶粒大小, $D_{(130)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{130} \times \cos \theta}$, β_{130} 为样品(130)衍射峰的半峰宽。

$D_{(020)}$ 表示样品在垂直于(020)晶面的晶粒大小, $D_{(020)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{020} \times \cos \theta}$, β_{020} 为样品(020)衍射峰的半峰宽。

在本申请中,样品的可几孔分布和孔容由低温氮静态容量吸附法测定,利用两参数 BET 公式计算比表面积和孔容,利用 BJH 公式计算孔径分布,孔径分布曲线的最高点对应的孔径大小为样品的可几孔径。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2405N V1.01 自动吸附仪,样品在 1.33×10^{-2} Pa、 300°C 下抽真空脱气 4h,以 N_2 为吸附介质,在 77.4K 下测定样品的吸附-脱附等温线。

在本申请中,胶溶指数的测定:称取拟薄水铝石 10 克,经 600°C 焙烧 3 小时,置于保干器中冷却,温度降至室温后,称重得 W_0 克,得到干基 $a_0 = W_0/10$,称取拟薄水铝石重量 $m_1 = 6/a_0$ 克,将称取 m_1 克拟薄水铝石置于 100mL 的聚四氟乙烯杯中,加入去离子水至 40 克,使用磁力转子搅拌均匀后,再加入 20mL 0.19N 的稀硝酸溶液,磁力搅拌 20 分钟,将全部溶液倒入离心管中,放入离心机中,以 1900 转/min 的转速,离心分离 20 分钟。倾出上部胶体溶液,放于称重过的坩埚中,于 80°C 烘干, 600°C 焙烧 3 小时,置于保干器中冷却,温度降至室温后,称重得 m_2 克,胶溶指数 $DI = (m_2/6) \times 100\%$ 。

实施例所用的铝酸钠,上海麦克林生化科技有限公司生产,苛性比 1,分析纯。

实施例 1

将浓度为 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的铝酸钠溶液与体积分数 40% 的二氧化碳气(其中, 二氧化碳体积分数为 40%, 其余为氮气)成胶反应, 控制终点 PH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后, 于 135°C 、 0.35MPa 下静置老化 3h, 保持该温度和压力条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 150r/min , 继续老化 1h。老化结束后将所得浆液固液分离, 85°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.1, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 80°C 干燥 3h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 SP1, 其物化性质见表 1。

取 714.5 克氧化铝含量为 21 重量% 的铝溶胶加入 1565.5 克脱阳离子水中, 开启搅拌, 加入 2763 克固含量为 76 重量% 的高岭土分散 60 分钟, 得到分散好的高岭土浆液。取 2049 克氧化铝含量为 61 重量% 的 SP1 拟薄水铝石加入 8146 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 210ml 质量浓度为 36% 的盐酸, 酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液, 然后加入磨细的分子筛(为 HSY-12 分子筛和 ZSP-3 分子筛, 以干基计 HSY-12 分子筛: ZSP-3 分子筛重量比为 14:1; 均为中国石化催化剂齐鲁分公司产品; 其中 HSY-12 分子筛, Re_2O_3 含量 11.6 重量%, 结晶度 50.3%, Na_2O 含量 0.9 重量%, Si/Al 摩尔比为 2.5, 磨细粒度 $d(0.5)=2.6$, $d(0.9)=6.6$); ZSP-3 分子筛: Fe_2O_3 含量 1.7 重量%, P_2O_5 含量 3.9 重量%, 结晶度 78%, Na_2O 含量 0.05 重量%, Si/Al 摩尔比为 25, 磨细粒度 $d(0.5)=3.9$, $d(0.9)=7.8$)各实施例、对比例用的分子筛相同)1500 克(以干基计), 搅拌均匀后, 进行喷雾干燥和洗涤处理, 烘干得到催化剂, 记为 SC1。其中以干基计, 所得到的 SC1 催化剂中含有分子筛 30 重量%, 高岭土 42 重量%, SP1 拟薄水铝石 25 重量%, 铝溶胶 3 重量%。

实施例 2

将浓度为 $45\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的铝酸钠溶液与体积分数 60% 的二氧化碳气(CO_2 体积分数 60%, 其余为氮气)接触反应, 控制终点 PH 值 10.3。将所得浆料转移至老化釜后, 于 180°C 、 1.0MPa 下静置老化 2.5h, 然后保持温度和压力 180°C 、 1.0MPa 条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 450r/min , 老化 1h。老化结束后将所得浆液固液分离,

用 95°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.3, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 90°C 干燥 4h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 SP2, 其物化性质见表 1。

参考实施例 1 的制备方法, 将 HSY-12 分子筛、ZSP-3 分子筛、高岭土、水、SP2 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂, 所制备的催化裂化催化剂记为 SC2。其中以干基计, 所得到的 SC2 催化剂中含有分子筛(HSY-12 分子筛和 ZSP-3 分子筛)30 重量%, 高岭土 42 重量%, SP2 拟薄水铝石 25 重量%, 铝溶胶 3 重量%。

实施例 3

将浓度为 8gAl₂O₃/L 的铝酸钠溶液与体积分数 35% 的二氧化碳气(CO₂ 体积分数 35%, 其余为氮气)接触反应, 控制终点 PH 值 9.3。将所得浆料转移至老化釜后, 于 120°C、0.2MPa 下静置老化 4h, 然后保持温度和压力 120°C、0.2MPa 条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 100r/min, 老化 2.5h。老化结束后将所得浆液固液分离, 用 75°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.1, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 75°C 干燥 4h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 SP3, 其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法, 用 SP3 代替 SP1 制备催化剂, 得到 SC3。

实施例 4

将浓度为 15gAl₂O₃/L 的铝酸钠溶液与体积分数 50% 的二氧化碳气(CO₂ 体积分数 50%, 其余为氮气)接触反应, 控制终点 PH 值 9.7。将所得浆料转移至老化釜后, 于 150°C、0.48MPa 下静置老化 5h, 然后保持温度和压力 150°C、0.48MPa 条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 250r/min, 老化 4h。老化结束后将所得浆液固液分离, 用 80°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.3, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 85°C 干燥 4h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 SP4, 其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法, 用 SP4 代替 SP1 制备催化剂, 得到 SC4。

实施例 5

将浓度为 55gAl₂O₃/L 的铝酸钠溶液与体积分数 90% 的二氧化

碳气(CO_2 体积分数 90%, 其余为氮气)接触反应, 控制终点 PH 值 10.0。将所得浆料转移至老化釜后, 于 160°C 、 0.62MPa 下静置老化 7h, 然后保持温度和压力 160°C 、 0.62MPa 条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 350r/min , 老化 5h。老化结束后将所得浆液固液分离, 用 90°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.4, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 95°C 干燥 4h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 SP5, 其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法, 用 SP5 代替 SP1 制备催化剂, 得到 SC5。

对比例 1

将浓度为 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的铝酸钠溶液与体积分数 40% 的二氧化碳气成胶反应, 控制终点 PH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后, 于 90°C 静置老化 3h, 老化结束后将所得浆液固液分离, 78°C 去离子水连续洗涤半小时, 得到脱除杂质的产物滤饼, 于 90°C 干燥 3h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 DP1, 其物化性质见表 1。

将分子筛(同实施例 1 所用分子筛)、高岭土、水、DP1 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂, 所制备的催化裂化催化剂记为 DC1(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计, 所得到的 DC1 催化剂中含有分子筛 30 重量%, 高岭土 42 重量%, DP1 拟薄水铝石 25 重量%, 铝溶胶 3 重量%。

对比例 2

将浓度为 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的铝酸钠溶液与体积分数 40% 的二氧化碳气成胶反应, 控制终点 PH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后, 于 135°C 、 0.35MPa 下静置老化 3.5h。老化结束后将所得浆液固液分离, 80°C 去离子水连续洗涤半小时, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 80°C 干燥 3h, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 DP2, 其物化性质见表 1。

将分子筛、高岭土、水、DP2 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂, 所制备的催化裂化催化剂记为 DC2(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计, 所得到的 DC2 催化剂中含有分子筛 30 重

量%，高岭土 42 重量%，DP2 拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 3

以 Al_2O_3 含量 45g/L 的高纯度铝酸钠溶液为原料，通入浓度为 40% 的 CO_2 进行成胶反应，控制每小时的流量在 3.0m³/h，反应时间控制在 40 分钟，控制 Al_2O_3 残留 5g/l，终温控制 35°C。反应后浆液进行分离洗涤，用 85°C 的高纯水洗涤滤饼，直至滤饼 pH 值 7.0。将上述制得的滤饼加入高纯水搅拌，再加入浓度为 8g/L 的尿素，搅拌 50min 后，把料浆移入高压釜设备，控制釜温 150°C，压力 0.6MPa，静置老化 3h。老化结束后用 85°C 去离子水连续洗涤半小时，过滤后在 90°C 下烘干。粉碎得到最终产品拟薄水铝石 DP3，其物化性质见表 1。

将分子筛、高岭土、水、DP3 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC3(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计，所得到的 DC3 催化剂中含有分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，DP3 拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 4

将浓度为 45g Al_2O_3 /L 的铝酸钠溶液与体积分数 60% 的二氧化碳气(CO_2 体积分数 60%，其余为氮气)接触反应，控制终点 PH 值 10.3。将所得浆料转移至老化釜后，于 180°C、1.0MPa 下保持搅拌速率 450r/min，老化 3.5h。老化结束后将所得浆液固液分离，用 95°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.3，得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 90°C 干燥 4h，粉碎得到拟薄水铝石粉体 DP4，其物化性质见表 1。

参考实施例 1 的方法用 DP4 制备代替 SP1 制备催化剂 DC4。

表 1 拟薄水铝石性质

实例编号	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
样品编号	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	DP1	DP2	DP3	DP4
结晶度/%	99	103	93	100	105	73	96	82	101
D ₍₁₃₀₎ /nm	6.7	7.8	5.2	6.5	8.2	3.8	6.5	5.1	5.3
D ₍₁₃₀₎ /D ₍₀₂₀₎	1.27	1.29	1.15	1.25	1.22	0.94	0.96	0.95	0.96
可 几 孔 径 /nm	7.4	7.8	4.8	7.2	8.5	3.8	4.3	4.5	4.5
孔容/mL/g	0.35	0.45	0.36	0.42	0.48	0.38	0.38	0.56	0.37
胶溶指数/%	98	97	95	96	98	98	94	97	98
酸化后焙烧 样品可几孔 径/nm*	7	7.2	4.5	6.8	8.3	3.8	4	4.2	4.3

*酸化条件：酸铝比(浓度 36 重量%HCl:Al₂O₃ 质量比)为 0.2，酸化混合物固含量 10 重量%；焙烧温度为 550℃，焙烧时间 2h。

由表 1 可见，本发明提供的拟薄水铝石，结晶度较高，晶粒尺寸较大且 D₍₁₃₀₎/D₍₀₂₀₎较大，可几孔径较大，胶溶性能较好，且胶溶后焙烧样品的可几孔仍然较大。可知，与现有拟薄水铝石相比，本发明提供的拟薄水铝石用于催化裂化催化剂制备，具有更高的可几孔径，能够提供更多的中孔结构。

实施例 6-10

实施例 6-10 说明本发明提供的拟薄水铝石的催化裂化反应性能。

将 SC1-SC5 催化剂经 800℃，17 小时 100%水蒸气老化后，在小型固定流化床反应器(ACE)上评价其催化裂化反应性能，裂化气 and 产品油分别收集由气相色谱分析。催化剂装量为 9g，反应温度 500℃，重时空速为 16h⁻¹，ACE 实验的原料油性质见表 3，评价结果见表 4。

对比例 5-8

对比例 5-8 说明对比例 1-3 中拟薄水铝石制备的催化裂化催化剂的反应性能。

DC1-DC4 催化剂经 800℃, 17 小时 100%水蒸气老化后, 在小型固定流化床反应器(ACE)上评价其催化裂化反应性能, ACE 实验的原料油性质见表 3, 评价结果列于表 4 中。

表 2

实例编号	样品编号	催化剂可几孔径/nm	磨损指数
实施例 1	SC1	3.8, 7.2	2.0
实施例 2	SC2	3.8, 7.7	2.1
实施例 3	SC3	3.8, 4.8	1.5
实施例 4	SC4	3.8, 7.0	2.3
实施例 5	SC5	3.8, 8.6	2.5
对比例 1	DC1	3.8	1.6
对比例 2	DC2	3.8	1.6
对比例 3	DC3	3.8, 4.3	2.4

由表 1 可知, 本发明提供的拟薄水铝石, 晶粒尺寸较大且 $D_{(130)}/D_{(020)}$ 较大, 可几孔径较大, 结晶度较高, 胶溶性能较好, 且胶溶后焙烧样品的可几孔径仍然较大。由表 2 可见, 本发明提供的催化裂化催化剂具有较大的中孔分布, 除了在 3.8nm 处具有孔分布外, 在更高孔径处处均有一定的中孔分布。常规拟薄水铝石制备的催化剂仅在 3.8nm 处具有中孔分布。

表 3

名称	武混三 2007
密度(20°C)/(g.cm ⁻³)	0.9104
粘度(80°C)/(mm ² /s)	19.24
粘度(100°C)/(mm ² /s)	11.23
凝点/°C	40
残炭值/重量%	3.11
饱和烃/重量%	62.3
芳烃/重量%	22.7
胶质/重量%	14.4
沥青质/重量%	0.6
元素质量分数/%	
C	86.9
H	12.63
S	0.61
N	0.2
馏程(D1160)/°C	
初馏点	267
5%	318
10%	339
30%	407
50%	451
70%	494
81.5%	540

表 4

实例编号	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8
样品编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	DC1	DC2	DC3	DC4
所用拟薄水铝石	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	DP1	DP2	DP3	DP4
剂油比(重量比)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
产品分布/重量%									
干气	3.18	3.83	3.95	3.89	3.79	3.48	3.63	3.76	3.74
液化气	26.58	27.28	26.42	26.48	27.35	26.36	26.54	26.46	26.43
焦炭	2.77	2.84	3.02	2.75	2.51	3.37	3.84	3.54	3.67
汽油	38.98	39.93	38.56	39.12	40.04	38.25	38.86	38.25	38.16
轻循环油	17.33	16.09	16.34	16.85	16.21	17.24	16.60	16.96	16.74
重油	11.16	10.03	11.71	10.91	10.1	11.30	10.54	11.04	11.26
汽油+液化气	65.56	67.21	64.98	65.6	67.39	64.61	65.4	64.71	64.59

由表 4 可知，本发明提供的催化裂化催化剂，具有明显更低的焦炭选择性，具有更高的汽油收率和液化气产率。尤其是在所述特定特征的拟薄水铝石的 $D_{(130)}$ 为 7.8-8.2 的情况下和 $D_{(130)}/D_{(020)}$ 高于 1.2 情况下，可以具有明显更高的汽油和液化气产率。

权 利 要 求

1. 一种拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 和 $D_{(020)}$ 的比值为 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0-1.5$ ，优选地，1.1-1.3。

2. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法(XRD)测量，根据 Scherrer 公式 $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ 计算晶粒大小 D ，其中 $K=1.075$ ， λ 为阳极辐射 $K\alpha_1$ 谱线的波长， β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽(单位为弧度)， θ 为衍射峰的 Bragg 衍射角(单位为度)，即， $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于(130)晶面的晶粒大小， $D_{(130)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{130} \times \cos \theta}$ ， β_{130} 为样品(130)衍射峰(对应 $2\theta=38.3^\circ$)的半峰宽； $D_{(020)}$ 表示样品在垂直于(020)晶面的晶粒大小， $D_{(020)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{020} \times \cos \theta}$ ， β_{020} 为样品(020)衍射峰(对应 $2\theta=14.1^\circ$)的半峰宽。

3. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，拟薄水铝石的分子式为 $AlOOH \cdot nH_2O$ ， $n=0.08-0.62$ ，其晶粒大小 $D_{(130)}$ 不大于 10nm。

4. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4nm-10nm$ ，优选地，6.5-8.2nm，或者 7.8-8.2nm。

5. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 且不超过 12nm，例如 4.8nm-11nm，或者 5nm-10nm。

6. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%，例如 88%-108%。

7. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%，例如 93%-99%。

8. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石的孔容为 $0.3cm^3/g-0.58cm^3/g$ ，例如 $0.31cm^3/g-0.52cm^3/g$ 。

9. 一种制备拟薄水铝石的方法，包括以下步骤：

(1) 使铝酸钠溶液与 CO_2 反应，形成第一浆液；

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化,得到老化之后的浆料;
所述一定条件下老化:先静置老化,然后在搅拌下老化,老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C;

(3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

10. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述铝酸钠溶液的浓度以 Al_2O_3 计为 5-60g/L; 所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 8.5-10.5。

11. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括,反应起始温度 10-35°C,在铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 20%-100 体积%的含 CO_2 气体(余量为惰性气体如氮气)进行反应,反应终点温度优选 15-55°C。

12. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(2)中浆料老化温度为 120-180°C,老化压力为 0.2-1MPa,老化时间为 2-12h,例如,2-10h。

13. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(2)中静置老化时间为 1-8h,例如 2.5-7h,或 1-4h,例如 2-3h,搅拌下老化时间为 1-6h。

14. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,所述老化温度为 135-180°C,所述老化优选为恒温老化。

15. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,所述搅拌老化的搅拌速度为 50-450r/min, 100-400r/min。

16. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(2)中,

静置老化的条件包括:温度为 120-180°C,优选 135-180°C,压力为 0.2-1MPa,时间为 1-8h,例如 2.5-7h,搅拌速度为 100-450r/min;

搅拌下老化的条件包括:温度为 120-180°C,优选 135-180°C,压力为 0.2-1MPa,时间为 1-6h,例如 1-5h;

优选地,静置老化的时间与搅拌下老化的时间的比值为 1-5:1,优选 1.25-3:1。

17. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(3)所述洗涤条件为：用 70-100°C 的去离子水洗涤至湿滤饼 pH 值为 7-7.5；步骤(3)所述干燥，干燥温度为 70-98°C。

18. 按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石在石油工业中用作催化剂、载体、粘结剂；在汽车工业中用作汽车尾气处理催化剂的载体涂层；在消防领域用作阻燃材料的添加剂；在造纸行业中用作高档喷墨打印纸中的吸墨涂层；在环保行业中用作气体净化吸附剂、饮用水除氟剂、工业污水颜色和气味消除剂；在建筑行业用作涂料添加剂；陶瓷复合材料中的增强剂中的用途。

19. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 Y 型分子筛、以干基计 0-40 重量%的其它分子筛、以氧化铝计 10 重量%-40 重量%的按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量%-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量%-80 重量%的粘土；

优选地，所述的其它分子筛为 MFI 结构沸石、Beta 沸石、非沸石分子筛的一种或几种，更优选地，所述的其它分子筛为 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种；和/或，

优选地，所述 Y 型分子筛为 REY、REHY、DASY、SOY、PSRY、HSY、HRY 中的一种或多种。

20. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂的方法，包括以下的步骤：

制备按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石，

形成包括所述的拟薄水铝石、Y 型分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液，和

喷雾干燥。

21. 按照前述权利要求中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其特征在于，所述方法为包括：

将按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 5-25 重量%，

加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的所述的拟薄水铝石的质量比为 0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，

然后与含 Y 型分子筛、任选的其它分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液混合得到胶体浆液，浆液的固含量优选为 20-40 重量%，

喷雾干燥，和

任选地，洗涤和干燥。

22. 一种催化裂化方法，包括在 FCC 条件下，将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤，其特征在于，所述的催化裂化催化剂为按照前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂或按照前述权利要求中任一项的制备催化裂化催化剂的方法得到的催化裂化催化剂；例如，所述的 FCC 条件包括：反应温度为 480-530°C，反应时间 1-10 秒，剂油比为 3-20:1 重量比。