

一种催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种催化裂化催化剂及其制备方法。

5

背景技术

随着石油资源日趋重质化及劣质化，如何合理利用劣质渣油是炼油工业面临的难题。催化裂化（FCC）因具有原料适应性强、轻质油产品收率高、汽油辛烷值高等优点，一直是我国炼油企业最重要的原油二次加工方法。催化裂化的核心在于催化剂。然而劣质渣油中杂质例如重金属、S、N和残炭等含量较高，容易使催化裂化催化剂严重中毒污染，导致催化性能下降，影响催化裂化的产品分布，从而影响炼油收益。

传统的FCC催化剂一般是由基质和分子筛组成，其中分子筛为催化剂活性中心。为了使FCC具有良好的重油转化能力，需要裂化催化剂具有较高的反应活性，然而单纯靠增加活性组分含量不能完全满足劣质油转化对活性的要求，同时活性组分过高还会带来焦炭产量过高的问题，影响催化裂化装置的物料平衡、热平衡及效益。

CN104014361B 一种催化裂化催化剂及其制备方法，所述催化裂化催化剂包括改性双孔分布氧化铝、分子筛、粘结剂和粘土；所述分子筛为FAU结构沸石，以所述改性双孔分布氧化铝的重量为基准，所述改性双孔分布氧化铝中含有稀土和硅改性元素，所述改性双孔分布氧化铝具有 γ -氧化铝的晶相结构，最可几孔径为4-10nm和10-25nm，比表面积为250-500m²/g，孔体积为0.6-1.8cm³/g。所述催化剂的制备方法包括将含有改性双孔分布的氧化铝、分子筛、粘土以及粘结剂的浆液进行喷雾干燥成型和焙烧，再经洗涤、过滤和干燥得催化剂成品。所述催化裂化催化剂能够改善汽油质量和提高液体产物收率，在金属污染的情况下具有较强的重油裂化能力。但该催化剂用于劣质油品加工，抗积碳性能和抗重金属污染性能不佳。

30

发明内容

本发要解决的技术问题是针对现有技术不足，提供一种用于劣质

重油裂化的氧化铝基质材料和包含该氧化铝基质材料的催化裂化催化剂，本发明要解决的另外技术问题是提供该基质材料和所述催化剂的制备方法和使用方法。

本发明提供一种氧化铝材料，该氧化铝材料具有 γ -氧化铝的晶相
5 结构，其 γ -氧化铝的结晶度为 40-60%；以直径为 2-100nm 孔的体积为基准，直径 2-5nm 孔的孔体积占 0-10%，孔直径大于 5nm 且不超过 10nm 的孔的孔体积占 10-25%，孔直径大于 10nm 且不超过 100nm 的孔的孔体积占 65-90%，可几孔直径为 10-25nm；B 酸和 L 酸比例为 0.06-0.1。

在本发明中，比表面积用氮气低温吸附法测定（BET 方法，参见
10 GB/T5816-1995 催化剂和吸附剂表面积测定法）。

在本发明中，孔的体积采用氮气低温吸附法测定（BET 方法）。

元素组成用 X 射线荧光光谱法测定。

物相及结晶度数据采用 X 射线衍射法测定，参见 RIPP 141-90 γ -氧化铝结晶度测定法，石油化工分析方法（RIPP 试验方法），科学出版社，1990 年。
15

酸中心类型及酸量采用吡啶吸附红外原位测量法分析测定，脱附温度为 200℃。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，按照干基重量（简称干重）计，所述的氧化铝材料中 Al_2O_3 含量不低于 95 重量%，例如为 95-99.5
20 重量%或 95-99 重量%或 96-98 重量%。干基重量可以通过在 800℃焙烧 1 小时后测量。除氧化铝以外氧化物（其它氧化物）的含量不超过 5 重量%，例如为 0.5-5 重量%或 1-5%重量或 2-4 重量%。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，按照干基重量计（即以干基重量为基准）， Fe_2O_3 含量不超过 1.5 重量%例如不超过 0.5 重量%或
25 为 0.1-0.5 重量%或 0.2-0.4 重量%。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，按照干基重量计， Na_2O 含量不超过 1 重量%，例如不超过 0.5 重量%或为 0.01-0.5 重量%或为 0.01-0.2 重量%更优选的不超过 0.1 重量%。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，按照干基重量计，
30 SiO_2 含量不超过 1.5 重量%例如不超过 0.5 重量%或为 0.1-1.5 重量%优选的不超过 0.4 重量%或不超过 0.3 重量%。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中优选的，其比表面积为

200-300m²/g。

根据本发明所述的氧化铝材料，优选的，其总孔体积为0.35-0.45ml/g。总孔体积用水滴法测定（测量方法参见 RIPP28-90，杨翠定等编，石油化工分析方法（RIPP 试验方法），科学出版社，1990年）。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，BET 法测得的孔直径为2-100nm 孔的孔体积为 0.25-0.40ml/g。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，孔直径大于 10nm 且小于等于 20nm 的孔的孔体积为 0.06-0.08ml/g。

10 根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，孔直径大于 20nm 且小于等于 30nm 的孔的孔体积为 0.06-0.08ml/g。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，孔直径大于 30nm 且小于等于 40nm 的孔的孔体积为 0.03-0.04ml/g。

15 根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，孔直径大于 40nm 且小于等于 50nm 的孔的孔体积为 0.03-0.04 ml/g。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中优选的，该氧化铝材料的 B 酸酸量为 1-3 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ，例如为 1.1-2.5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ 。

根据本发明所述的氧化铝材料，其中，优选的，该氧化铝材料的 L 酸酸量为 10-40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ，例如为 13-31 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ 。

20 根据本发明所述的氧化铝材料，其中，该氧化铝材料的 B 酸/L 酸比值优选为 0.065-0.085。

本发明还提供本发明所述氧化铝材料的制备方法，包括：

25 将 Al(OH) 结构铝源（以氧化铝计）、Al(OH)₃ 结构铝源（以氧化铝计）、扩孔剂、水按照 0.5-2: 0.5-2: 0.5-2: 5-20 的摩尔比混合，例如，Al(OH) 结构铝源、Al(OH)₃ 结构铝源、扩孔剂、水的摩尔比可以为 0.8-1.2: 0.8-1.2: 0.8-1.2: 8-12；

上述混合物在水蒸汽下进行老化处理，任选干燥，得到氧化铝材料的前驱体，所述老化处理温度可以为大于 100-200℃ 优选为 110-180℃ 例如 120-150℃，老化处理的时间优选 2-5h，所述干燥的温度不超过 30 200℃ 例如 100-140℃；

将所得到的氧化铝材料的前驱体焙烧，得到本发明提供的氧化铝材料（也称为氧化铝基质或氧化铝基质材料），焙烧温度为 500-1000

℃例如 500-700℃，焙烧时间优选 2-6 小时例如 2.5-4h。

根据本发明所述的氧化铝材料的制备方法，其中，所述的 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源也称为 $\text{Al}(\text{OH})$ 源或称为第一铝源，可以是拟薄水铝石、薄水铝石、一水软铝石中的一种或多种；所述 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源，也称为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 源或称为第二铝源，可以是三水铝石（Gibbsite）、拜耳石（bayerite）、诺水铝石（nordstrandite）、无定型氢氧化铝中的一种或多种。

所述的无定型氢氧化铝可商购或采用可溶性铝盐与碱反应得到，例如采用硫酸铝或氯化铝与氢氧化钠或偏铝酸钠反应制备得到无定型氧化铝。

根据本发明所述的氧化铝材料的制备方法，在一种实施方式中，所述的 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源具有如下性质：以干基重量为基准， Al_2O_3 含量不低于 95 重量%， Fe_2O_3 含量不超过 1.5 重量%，例如为 0.01-1.5 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.3 重量%， Na_2O 含量不超过 1 重量%，例如为 0.01-1 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.2 重量%， SiO_2 含量不超过 1.5 重量%，例如为 0.1-1.5 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.3 重量%；所述 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源具有如下性质：以干基重量为基准， Al_2O_3 含量不低于 95 重量%， Fe_2O_3 含量不超过 1.5 重量%，例如为 0.01-1.5 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.3 重量%， Na_2O 含量不超过 1 重量%，例如为 0.01-1 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.2 重量%， SiO_2 含量不超过 1.5 重量%，例如为 0.1-1.5 重量%，更优选不超过 0.5 重量%或不超过 0.3 重量%。

根据本发明所述的氧化铝材料的制备方法，其中，所述的扩孔剂是碳酸氢铵、活性炭、EDTA、正丁胺、聚丙烯酰胺、正丁醇、柠檬酸中的一种或多种，例如柠檬酸、碳酸氢铵、正丁胺、活性炭中的一种或多种；优选碳酸氢铵、柠檬酸、活性炭中的一种或多种。

根据本发明所述的氧化铝材料的制备方法，在一种实施方式中，所述的氧化铝材料前驱体包含：以干基重量为基准， Al_2O_3 含量不低于 95 重量%， Fe_2O_3 含量不超过 1.5 重量%，例如在 0.1-1.5 重量%， Na_2O 含量不超过 1 重量%，例如 0.01-1 重量%， SiO_2 含量不超过 1.5 重量%，例如为 0.1-1.5 重量%，比表面积为 300-380 m^2/g 。其中比表面积用氮气

低温吸附法测定，元素组成用 X 射线荧光光谱法测定。

本发明进一步提供一种催化裂化催化剂，以干基重量计（干基重量，简称干重，为 800℃、1 小时焙烧后固体重量），含有分子筛 25-50 重量%，优选 25-35 重量%；粘土 0-50 重量%，例如 10-40 重量%
5 0-30 重量%；粘结剂 5-35 重量%或 10-30 重量%，优选 15-28 重量%；
前述本发明提供的氧化铝材料（又称氧化铝基质）2-30 重量%，优选 5-25 重量%或 5-15 重量%或 10-20 重量%。所述的分子筛例如为 Y 型分子筛、ZSM-5 分子筛、 β 分子筛中的一种或多种。为了具有更高的汽油产率，所述的分子筛优选为 Y 型分子筛，所述的 Y 型分子筛例如 HY、
10 USY、REY、REHY、REUSY、含磷的 Y 型分子筛、含磷和稀土的 Y 型分子筛、含磷和稀土的 USY 分子筛、采用气相化学法（ SiCl_4 脱 Al 补 Si 法）、液相化学法（ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 抽铝补硅法）及其它方法制备的不同硅铝比的改性 Y 沸石中的一种或多种。所述的粘结剂例如为氧化铝粘结剂、氧化硅粘结剂、氧化硅-氧化铝铝粘结剂、镁铝粘结剂、锆
15 粘结剂、钛粘结剂中的一种或多种，优选氧化铝粘结剂，所述的氧化铝粘结剂例如为拟薄水铝石和/或铝溶胶。所述粘土优选为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种，例如所述粘土为高岭土和埃洛石中的一种或者多种。

20 根据本发明所述的催化裂化催化剂，其中，以干基重量计，分子筛与本发明提供的所述氧化铝材料的重量比为 1-7:1，例如 1.2-5:1，所述的分子筛优选为 Y 型分子筛。在一种实施方式中，分子筛与本发明提供的所述氧化铝的总含量为 30-55 重量%例如 40-50 重量%。

在一个实施方案中，本发明所述催化剂具有双孔结构，以 0-100nm
25 孔为基础，所述催化剂中 0-3nm 的孔占 30-55%，优选 40-55%，5-100nm 的孔占 30-55%，优选 40-55%。在一个实施方案中，本发明所述催化剂具有双孔结构，以 1-100nm 孔为基础，所述催化剂中 1-3nm 的孔占 40-55%，5-100nm 的孔占 40-55%

本发明进一步提供一种催化裂化催化剂的制备方法，包括：将粘
30 结剂、粘土、分子筛和氧化铝基质材料进行打浆得到催化剂浆液，将所述催化剂浆液进行喷雾干燥，其中所述氧化铝基质材料为前述本发明提供的氧化铝材料或前述本发明提供的氧化铝材料的制备方法制备

的氧化铝材料。

本发明提供的氧化铝材料是一种性能优化的氧化铝基质材料，具有高的烃油催化裂化活性及稳定性，用于劣质烃油转化，具有较好的抗积碳性能。用于裂化催化剂时，本发明提供的氧化铝材料可以降低裂化催化剂的分子筛用量，并在降低分子筛用量的情况下保持较高的重油转化活性，具有较低的焦炭产率。此外，含本发明提供的氧化铝材料的催化裂化催化剂，能够具有良好耐磨性能。

本发明提供的氧化铝材料的制备方法简单，易于实施，无需使用昂贵的有机铝源，制备成本较低。本发明提供的制备方法所制备的氧化铝材料具有良好的劣质烃油加工性能，对劣质油转化活性较高，可以具有较高的汽油收率，可以具有较低焦炭产率。

本发明提供的催化裂化催化剂含有分子筛以及本发明提供的氧化铝材料，通过开发配套的基质初裂化及保护功能，改善了催化剂整体裂化能力及抗金属污染能力。本发明提供的催化裂化催化剂在用于劣质重油催化裂化转化时，具有以下至少一个有益效果：（1）较高的重油转化活性；（2）较高的轻质油收率；（3）较低的焦炭产率；（4）较为突出的抗重金属污染能力，在金属污染后仍可具有较高的重油转化活性，具有较高的轻质油收率和较低的焦炭选择性；（5）当所述的分子筛为 Y 型分子筛，与使用现有氧化铝基质的裂化催化剂相比，能够显著提高裂化产品中汽油产率，能够提高液体收率。

具体实施方式

根据本发明提供的氧化铝材料的制备方法，将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、扩孔剂、水形成混合物，将该混合物在温度大于 $100-200^\circ\text{C}$ ，例如 $110-180^\circ\text{C}$ 或 $120-180^\circ\text{C}$ 下进行老化处理，所述老化处理在水蒸汽存在下进行，老化处理的时间优选 2-5 小时。所述的“在水蒸汽存在下”，是指与含有 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、扩孔剂的混合物接触的气氛为含有水蒸汽的水蒸汽气氛，通常的，所述水蒸汽气氛含有 2-100% 体积（例如 5-100 体积%，优选含有 50-100 体积%）的水蒸汽。老化处理的压力在常压下即可，例如在 1atm 绝压下进行。老化处理后的产物可以干燥后再进行焙烧，也可以直接焙烧。干燥过程可以除去老化后的混合物中携带的水蒸气，从而降低焙烧成

本。通常情况下，干燥的温度不超过 200℃，例如 110-180℃ 或 120-150℃，所述干燥可以在空气气氛下进行。优选情况下，所述老化处理，使混合物中的 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源在固体状态下、110-200℃ 优选 120-180℃ 条件下与水蒸汽接触 2-5 小时，然后进行干燥。

5 本发明提供的氧化铝材料的制备方法的一种实施方式如下：将 $\text{Al}(\text{OH})$ 源（以 Al_2O_3 计）、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 源（以 Al_2O_3 计）、扩孔剂、水按照 0.5-2: 0.5-2: 0.5-2: 5-20 例如 0.8-1.2: 0.8-1.2: 0.8-1.2: 8-12 的摩尔比混合均匀，所得到的混合物在大于 110-200℃ 例如 120-180 或 120-150℃、水蒸气存在下老化 2-5h。老化处理过程中，所述混合物中
10 固体外的水分在沸点下蒸发，使混合物形成固态，然后在固体状态下与水蒸汽在 110-180℃ 下接触进行老化处理 2-5 小时。再将得到的固体在 100-180℃ 空气气氛下干燥在例如 120-150℃ 下干燥例如烘干，得到氧化铝材料的前驱体，得到的氧化铝材料前驱体在 500-1000℃ 焙烧 2-5 小时例如 500-700℃ 下焙烧 3-5h，得到本发明提供的氧化铝材料或称氧化
15 铝基质。

优选的，以干基重量为基准，本发明提供的氧化铝材料的制备方法所得到的氧化铝材料中， Al_2O_3 含量不低于 95 重量%例如在 95-99 重量%， Fe_2O_3 含量不超过 1.5 重量%例如在 0.1-1.5 重量%， Na_2O 含量不超过 1 重量%例如为 0.01-1 重量%， SiO_2 含量不超过 1.5 重量%例如为
20 0.1-1.5 重量%，比表面积在 200-300 m^2/g ，总孔体积 0.35-0.45 ml/g 。所述的氧化铝材料成品具有 γ -氧化铝的晶相结构，其 γ -氧化铝结晶度为 40-60%；以孔直径 2-100nm 孔的体积为基准，2-5nm 孔的孔体积占 0-10%，> 5-10nm 孔的孔体积占 10-25%，> 10-100nm 孔的孔体积占 65-90%，最可几孔径为 10-25nm；该氧化铝材料成品含有 B 酸和 L 酸，
25 B 酸和 L 酸比例为 0.06-0.1。在一种实施方式中，该氧化铝材料的 B 酸酸量为 1-3 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ，L 酸酸量为 10-40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ 。

在一种实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法包括：将粘结剂、粘土、分子筛和本发明提供的氧化铝材料打浆得到催化剂浆液，将所述催化剂浆液进行喷雾干燥的步骤。所述催化剂浆液的固
30 含量优选在 20 重量%以上，更优选在 25 重量%以上例如为 30 重量%-40 重量%。

根据本发明的催化裂化催化剂制备方法，所述的粘土为本领域技

术人员所熟知的粘土原料，常用的粘土种类均可以用于本发明。针对本发明，所述粘土优选为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种，例如所述粘土为高岭土和埃洛石中一种或者多种。

- 5 根据本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，所述粘结剂可以是本领域技术人员所熟知的粘结剂，例如可以是酸化拟薄水铝石、铝溶胶、硅溶胶、镁铝溶胶、锆溶胶、钛溶胶中的一种或多种，优选酸化拟薄水铝石和/或铝溶胶。

- 10 在一种实施方式中，根据本发明的催化裂化催化剂制备方法，将分子筛和水打浆，打浆固含量不超过 30%，打浆时间 0.5-1h；加入高岭土、预定量一半的本发明所述的氧化铝材料、铝溶胶继续打浆 2-4h，再加入酸化拟薄水铝石搅拌 1h，最后加入预定量另一半的本发明所述的氧化铝材料搅拌 0.5-1h，将所得浆液喷雾成型得到催化剂微球。将催化剂微球在高于 500℃ 的温度(优选 650-800℃)焙烧大于 2h，所得催化剂洗涤并干燥。

- 15 不受限于任何已知理论，据信在本发明方法中，在一种实施方式中，通过将所述预定量的氧化铝分两步加入，并且铝溶胶一步加入，使得一方面催化剂外表面形成多层大孔结构包裹，减少孔结构损失，另外一方面催化剂再经过高温焙烧大于 500℃ 产生 5-100nm 的孔分布在 30-55%。

- 20 在一个实施方案中，可根据 CN201610124722.7 所述的方法制备本发明可用的铝溶胶。不受限于任何已知理论，据信对于本发明目的来说，该方法所制备的铝溶胶游离氯离子少，pH 值高，Al 和 Cl 聚合度大，铝溶胶粒子大，一方面对分子筛和氧化铝基质孔道破坏少，另外一方面对氧化铝基质大孔结构堵塞少。同时在该方法所述的制备过程采用粘结剂（铝溶胶和拟薄水铝石）打浆分散高岭土和氧化铝基质，再加入分子筛的制备流程，成胶时间缩短，铝溶胶中的游离氯少，减少铝溶胶对氧化铝基质及分子筛的破坏，

- 30 根据本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，所述的分子筛为本领域熟知的分子筛原料，本领域常用的分子筛种类均可以用于本发明，例如，所述分子筛为 Y 型分子筛、其它高硅铝比的沸石或它们的混合物。所述的 Y 型分子筛例如为 HY、USY、含 P、RE、Mg、Fe 中的一

种或多种的 USY 分子筛、REY、REHY、含磷的 Y 型分子筛、含磷和稀土的 Y 型分子筛、含磷和稀土的 USY 分子筛中的一种或多种，所述 USY 分子筛可以是采用气相化学法（ SiCl_4 脱 Al 补 Si 法）制备的不同硅铝比改性的 Y 沸石、液相化学法（ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 抽铝补硅法）制备的不同硅铝比改性的 Y 沸石及其它方法制备的不同硅铝比的改性 Y 沸石或它们中多种的混合物。所述其它高硅铝比的沸石例如 MFI 结构沸石和/或 BEA 结构沸石，所述 MFI 结构沸石例如 ZSM-5 沸石、所述 BEA 结构沸石例如 β 沸石。

根据本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，所述催化裂化催化剂中分子筛的含量优选在 25 重量%以上。优选的，以干基重量计，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法得到的催化裂化催化剂中，含有：分子筛 25-50 重量%，优选 25-35 重量%；粘土 0-50 重量%，优选 0-40 重量%或 0-30 重量%例如为 10-40 重量%；粘结剂 5-40 重量%例如 10-30 重量%，优选 15-28 重量%；本发明提供的氧化铝材料含量为 2-30 重量%，优选 3-25 重量%或 5-20 重量%或 5-15 重量%。

下面的实施例对本发明的特点做进一步的说明，但本发明的内容并不受实施例的限制。

实施例、对比例中使用的原材料规格如下所示：

高岭土：固含量 81.2 重量%，中国高岭土有限公司（苏州）生产；
柠檬酸、碳酸氢铵、正丁胺、葡萄糖：分析纯；
铝溶胶： Al_2O_3 含量 22 重量%，中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产；

拟薄水铝石：固含量 72 重量%，中国山东铝业公司；

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源：大孔拟薄水铝石，孔容 0.82mL/g，比表面积 285 m^2/g ，三水含量 3 重量%；以干基重量为基准 Al_2O_3 含量 96 重量%， Na_2O 含量小于 0.1 重量%，山东山铝颐丰铝基新材料股份有限公司，牌号 P-DF-07-Lsi；

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源：三水铝石，以干基重量为基准， Al_2O_3 含量 97 重量%， Fe_2O_3 含量在 0.3 重量%， Na_2O 含量 0.4 重量%， SiO_2 含量 0.3 重量%，淄博耀和铝业有限公司；

所用分子筛为 REY 型分子筛：中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产，固含量 80 重量%，稀土含量（以 RE_2O_3 计）17.2 重量%；

催化剂制备例得到的催化剂的组成按各原料的投料量计算确定。

表征方法：

(1) XRF 荧光分析方法 (RIPP 117-90 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))

5 测定。

(2)根据 GB/T 5816-1995 方法采用美国康塔公司 Autosorb-1 氮气吸脱附仪检测所述裂化催化剂的比表面积,在测试前样品需要在 300℃下脱气 6 小时。孔径、平均孔径通过 BJH 模型计算得出。

(3)物相及结晶度采用 X 射线衍射法测定。采用德国西门子公司
10 的 D5005 型 X 射线衍射仪。实验条件: Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 固体探测器, 管电压 40kV, 管电流 40mA, 步进扫描, 步幅 0.02°, 预制时间 2s, 扫描范围 5°-70°。

(4)酸中心类型及其酸量采用吡啶吸附红外原位测量法分析测定。
实验仪器: 美国 Bruker 公司 IFS113V 型 FT-IR (傅立叶变换红外) 光
15 谱仪。用吡啶吸附红外法在 200℃时测定酸量实验方法: 将样品自支撑压片, 置于红外光谱仪的原位池中密封。升温至 400℃, 并抽真空至 10^{-3} Pa, 恒温 2h, 脱除样品吸附的气体分子。降至室温, 导入压力为 2.67Pa 吡啶蒸气保持吸附平衡 30min。然后升温至 200℃, 抽真空至 10^{-3} Pa 下脱附 30min, 降至室温摄谱, 扫描波数范围: 1400 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} ,
20 获得样品经 200℃脱附的吡啶吸附红外光谱图。根据吡啶吸附红外光谱图中 1540 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 特征吸附峰的强度, 得到分子筛中总的 Brönsted 酸中心 (B 酸中心) 与 Lewis 酸中心 (L 酸中心) 的相对量。

实施例 I-1

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、
25 水按照 1: 1: 0.5: 0.5:10 摩尔比混合, 搅拌 1h, 得到的混合物在 130℃、1atm(绝压, 下同)、100 体积%水蒸气条件 (气氛中水蒸气含量为 100 体积%, 下同) 下老化 3h, 再将得到的固体在 120℃、空气气氛下烘干, 得到氧化铝材料的前驱体 A。

得到的前驱体 A 在 700℃下焙烧 3h, 最终得到本发明提供的氧化
30 铝基质, 记为 JZ1, 其物化性质分析数据见表 1。

氧化铝材料前驱体 A 组成: 以干基重量为基准, Al_2O_3 含量 96.7 重量%, Fe_2O_3 含量 0.3 重量%, Na_2O 含量 0.05 重量%, SiO_2 含量 0.24

重量%，比表面积为 $356\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 I-2

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、正丁胺、水按照 1: 1: 10 摩尔比混合，搅拌 1h，得到的混合物在 130°C 、1atm、100 5 体积%水蒸气条件下老化 3h，再将得到的固体在 120°C 、空气气氛下烘干，在 700°C 下焙烧 3h，最终得到本发明提供的氧化铝材料，记为 JZ2，其物化性质分析数据见表 1。

实施例 I-3

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、10 水按照 1: 1: 0.5: 0.5:10 摩尔比混合，搅拌 1h，得到的混合物在 130°C 、1atm、100 体积%水蒸气条件下老化 3h，再将得到的固体在 120°C 、空气气氛下烘干，得到氧化铝材料的前驱体 A。

得到的前驱体 A 在 500°C 下焙烧 3h，最终得到本发明提供的氧化铝基质 JZ3，其分析表征数据见表 1。

15 实施例 I-4

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、水按照 1: 1: 0.5: 0.5:15 摩尔比混合，搅拌 1h，得到的混合物在 130°C 、1atm、100 体积%水蒸气条件下老化 2.5h，再将得到的固体在 120°C 、空气气氛下烘干，在 800°C 下焙烧 3h，最终得到本发明提供的氧20 化铝基质，记为 JZ4，其物化性质分析数据见表 1。

对比例 I-1

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、水按照 1: 1: 10 摩尔比搅拌混合 1h，得到的混合物在 130°C 、1atm 的水蒸气条件（水蒸汽 100%）进行老化 3h，再将得到的固体在 120°C 下烘干（空气气氛，25 下同），在 700°C 下焙烧 3h，得到氧化铝基质，记为 DJZ1，分析数据见表 1。

对比例 I-2

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、水按照 1: 1: 0.5: 0.5:10 摩尔比搅拌混合 1h，再将得到的固体在 120°C 30 下烘干，在 700°C 下焙烧 3h，最终得到氧化铝基质，记为 DJZ2，分析数据见表 1。

对比例 I-3

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、水按照 1: 1: 0.5: 0.5:10 摩尔比搅拌混合 1h, 得到的溶液在 130°C 、1atm 的水蒸气条件进行老化 3h, 再将得到的固体在 120°C 下烘干, 得到氧化铝材料的前驱体 A, 得到的前驱体 A 在 400°C 下焙烧 6h, 得到氧化铝基质, 记为 DJZ3, 分析数据见表 1。

对比例 I-4

将 $\text{Al}(\text{OH})$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、葡萄糖、水按照 1: 1: 10 摩尔比搅拌混合 1h, 得到的溶液在 130°C 、1atm 的水蒸气条件进行老化 3h, 再将得到的固体在 120°C 下烘干, 在 700°C 下焙烧 3h, 得到氧化铝基质, 记为 DJZ4, 分析数据见表 1。

对比例 I-5

取适量浓度为 $90\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 在搅拌条件下将氨水逐滴加入, 直至体系 $\text{pH} = 8$, 中和成胶温度为 55°C ; 在搅拌条件下加入定量浓度为 $60\text{gSiO}_2/\text{L}$ 的水玻璃, 升温至 80°C 陈化 2 小时; 用 NH_4Cl 溶液按沉淀物(干基): 铵盐: $\text{H}_2\text{O} = 1: 0.8: 10$ 的重量比, 在 60°C 下对硅铝沉淀物进行离子交换除去钠离子, 交换重复进行两次, 每次进行 0.5 小时, 然后将所得滤饼重新打浆并按氟硅酸: 材料干基: $\text{H}_2\text{O} = 0.02: 1: 10$ 的重量比将所需氟硅酸滴加到材料的浆液中, 在 60°C 下搅拌反应 1 小时, 过滤水洗后于 120°C 下干燥 15 小时, 得到酸性硅铝材料基质, 记为 DJZ5, 分析数据见表 1。

对比例 I-6

(1) 将 22g 拟薄水铝石加入到 50mL 去离子水中打浆 10min, 制得拟薄水铝石浆液: 向拟薄水铝石浆液中滴加 30mL 的 1mol/L 的硝酸溶液使其酸化胶溶, 滴加完毕后持续搅拌 10-15min, 得到拟薄水铝石溶胶。

(2) 先向上述拟薄水铝石溶胶中滴加用 40mL 去离子水溶解的 0.03mol 氟硼酸铵的水溶液, 然后滴加用 40mL 去离子水溶解的 13g PEG 的水溶液, 得到第一混合物。

(3) 将第一混合物在 $60-90^\circ\text{C}$ 下反应 6h, 反应结束后进行冷却, 然后用氨水将 pH 调节至 11, 在 75°C 的水浴中陈化 24h 得到第二混合物。

(4) 第二混合物进行过滤洗涤, 在 80°C 下干燥 13h, 然后在 650°C 下焙烧 4h (采用程序升温, 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$), 制得介孔氧化铝材料 (记为氧化铝基质 DJZ6)。比表面积为 $219\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积 0.59ml/g , 最可几孔

径为12.1nm，B/L酸摩尔比为1.1。

对比例 I-7

将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结构铝源、柠檬酸、碳酸氢铵、水按照 1: 1: 0.5: 0.5:30 摩尔比混合，搅拌 1h，得到的混合物在 130℃、1atm(绝压，下同)、100 体积%水蒸气条件(气氛中水蒸气含量为 100 体积%，下同)下老化 6h，再将得到的固体在 120℃、空气气氛下烘干，得到氧化铝材料的前驱体 A，得到的前驱体 A 在 1100℃下焙烧 1.5h，最终得到本发明提供的氧化铝基质，记为 DJZ7，其物化性质分析数据见表 1。

10

表 1 产品表征分析数据

实施例编号	实施例 I-1	实施例 I-1	实施例 I-2	实施例 I-3	实施例 I-4	对比例 I-1	对比例 I-2	对比例 I-3	对比例 I-4	对比例 I-5	对比例 I-6	对比例 I-7
样品编号	前体 A	JZ1	JZ2	JZ3	JZ4	DJZ1	DJZ2	DJZ3	DJZ4	DJZ5	DJZ6	DJZ7
固含量, 重量%	62	95	94	93	95	94	95	95	95	72	92	92
Na_2O 含量, 重量%	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.12	0.15	0.06
Al_2O_3 含量, 重量%	96.7	96.8	96.1	96.8	97.7	96.7	96.3	96.1	96.6	67.9	88.2	96.5
Fe_2O_3 含量, 重量%	0.3	0.25	0.24	0.26	0.21	0.25	0.25	0.25	0.24		0.31	0.25
SiO_2 含量, 重量%	0.24	0.12	0.11	0.12	0.10	0.13	0.15	0.16	0.17	30.2	0.6	0.15
比表面, m^2/g	356	278	256	289	268	342	323	121	222	389	219	246
总孔体积, mL/g	0.3	0.42	0.4	0.37	0.42	0.32	0.33	0.26	0.33	0.93	0.59	0.36
2-100nm 孔的孔体积		0.37	0.35	0.35	0.37	0.29	0.29	0.28	0.28	0.54	0.43	0.30
10-20nm 孔的孔体积		0.08	0.07	0.07	0.07	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.04	0.04

20-30nm 孔 的孔体积		0.08	0.08	0.07	0.07	0.01	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03
30-40nm 孔 的孔体积		0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
40-50nm 孔 的孔体积		0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
γ -氧化铝结 晶度, %	0	51.5	46.7	41.6	48.8	11.4	21.4	36.7	28.7	44	22.3	25.2
最可见孔径, nm	5	13	12	10	15	3	4	7	6	9	12.1	10
2-5nm 孔的 孔体积比例 *, %	90	5	8	10	2	75	60	50	40	30	20	12
5-10nm 孔的 孔体积比例 *, %	8	25	25	25	25	10	8	10	10	25	20	15
10-100nm 孔 的孔体积比 例*, %	2	70	67	65	73	15	32	40	50	45	60	73
B 酸 酸 量 (200℃), $\mu\text{mol.g}^{-1}$	0	2.5	2.1	1.5	2.5	0.8	1.2	0.4	0.9	4.1	398	8.7
L 酸 酸 量 (200℃), $\mu\text{mol.g}^{-1}$	27	30.5	27.1	22.3	29.8	26.5	23.0	22.1	25.1	46.8	362	55.1
B/L, % (200 ℃)	0	0.082	0.077	0.067	0.084	0.030	0.052	0.018	0.036	0.088	1.1	0.158

*: 所述比例是以该氧化铝基质材料中 2-100nm 孔的总体积为基准。

实施例 I-5~1-7

参考实施例 I-1 的方法制备氧化铝材料, 制备过程参数以及产物性

质见表 1 续。

表 1 续

实施例编号		实施例 I-5	实施例 I-6	实施例 I-7
氧化铝材料编号		JZ5	JZ6	JZ7
原料 配 比	Al(OH) 结构铝源, mol	0.8	1.2	0.5
	Al(OH) ₃ 结构铝源, mol	1.2	0.8	2
	扩孔剂名称	活性炭	柠檬酸	正丁醇
	扩孔剂用量, mol	0.8	1.2	0.5
	水, mol	12	8	5
老化温度, °C		120	150	130
老化时间, h		5	2	3
干燥温度, °C		150	150	150
焙烧温度, °C		600	650	700
焙烧时间, h		5	4	3
固含量, 重量%		94	93	93
Na ₂ O 含量, 重量%		0.04	0.04	0.05
Al ₂ O ₃ 含量, 重量%		96.8	96.2	96.7
Fe ₂ O ₃ 含量, 重量%		0.25	0.24	0.32
SiO ₂ 含量, 重量%		0.12	0.23	0.3
比表面, m ² /g		262	272	242
总孔体积, mL/g		0.40	0.41	0.38
2-100nm 孔的孔体积, mL/g		0.35	0.34	0.31
>10-20nm 孔的孔体积, mL/g		0.07	0.07	0.06
>20-30nm 孔的孔体积, mL/g		0.07	0.06	0.06
>30-40nm 孔的孔体积, mL/g		0.04	0.04	0.04
>40-50nm 孔的孔体积, mL/g		0.03	0.03	0.03
γ-氧化铝结晶度, %		51.5	46.2	42.3
最可几孔径, nm		13	12	10
2-5nm 孔的孔体积所占比例, %		5	6	8
5-10nm 孔的孔体积所占比例, %		20	22	25

10-100nm 孔的孔体积所占比例, %	75	72	67
B 酸 (200℃)	1.9	1.1	1.5
L 酸 (200℃)	30.5	15.2	16.6
B/L, % (200℃)	0.062	0.072	0.090

由低温氮吸附脱附表征结果可知, 本发明提供的氧化铝材料具有更多的 10nm 以上孔。本发明提供的氧化铝材料在孔直径为 2-100nm 的范围内具有连续孔分布。

- 5 实施例 I-1~I-7 提供的氧化铝材料, 具有 γ 氧化铝的晶相结构。

催化剂制备实施例 II-1

在反应釜中加入铝溶胶 36.36Kg, 搅拌, 加入 27.78Kg 拟薄水铝石 (山东铝业公司, 固含量 72 重量%), 加入脱阳离子水 (本发明也称为
10 酸性水) 103.82Kg, 搅拌 40min 加入 5.26Kg 氧化铝基质 JZ1 及 39.41Kg 高岭土, 搅拌 60min 后加入 4 Kg 浓度为 31 重量%的盐酸, 搅拌 30min。加入分子筛浆液 116.7Kg (其中分子筛 43.75Kg (干基)、脱阳离子水 72.92Kg), 搅拌 30min, 喷雾干燥, 得到催化剂微球。将所得催化剂微球在 500℃焙烧 1h, 洗涤两遍, 每遍洗涤用 8 倍催化剂微球干基重量的
15 的脱阳离子水洗涤, 120℃恒温干燥 2 小时, 得到催化剂样品 C1。催化剂配方及产品物化性质见表 2。

催化剂制备实施例 II-2

在反应釜中加入铝溶胶 36.36Kg, 搅拌, 加入 27.78Kg 拟薄水铝石 (山东铝业公司, 固含量 72 重量%), 加入脱阳离子水 (本发明也称为
20 酸性水) 123.36Kg, 搅拌 40min 加入氧化铝基质 JZ1 21.04Kg 及高岭土 30.79Kg, 搅拌 60min 后加入 4 Kg 浓度为 31 重量%的盐酸, 搅拌 30min。加入分子筛浆液 90Kg (其中分子筛 33.75Kg、脱阳离子水 56.25Kg), 搅拌 30min, 喷雾干燥, 得到催化剂微球。将所得催化剂微球在 500℃焙烧 1h, 洗涤两遍, 每遍洗涤用 8 倍催化剂微球干基重量的脱阳离子
25 水洗涤, 120℃恒温干燥 2 小时, 得到样品 C2。催化剂配方及产品性质见表 2。

催化剂制备实施例 II-3~II-8

按照实施例 II-2 的投料配比和方法制备催化裂化催化剂, 其中催

化剂制备实施例 II-3 将催化剂制备实施例 II-2 中氧化铝基质 JZ1 用 JZ2 替代, 催化剂制备实施例 II-4 中氧化铝基质用 JZ3 替代 JZ1, 催化剂制备实施例 II-5 中氧化铝基质用 JZ4 替代 JZ1, 催化剂制备实施例 II-6 中氧化铝基质用 JZ5 替代 JZ1, 催化剂制备实施例 II-7 中用 JZ6 替代氧化铝基质 JZ1, 催化剂制备实施例 II-8 中将氧化铝基质用 JZ7 代替 JZ1。其配比及性质表 2 续。

催化剂制备实施例 II-9

将分子筛 33.75Kg (干基) 和脱阳离子水 56.25Kg 打浆, 打浆固含量 30%, 打浆时间 0.5h; 加入高岭土 30.79Kg、氧化铝基质 JZ1 10.52Kg、铝溶胶 36.36Kg 继续打浆 2h, 再加入拟薄水铝石 27.78Kg 及 4 Kg 浓度为 31 重量%的盐酸搅拌 1h, 最后加入氧化铝基质 JZ1 10.52Kg 搅拌 1h, 得到催化剂微球。将所得催化剂微球在 750℃焙烧 2h, 洗涤两遍, 每遍洗涤用 8 倍催化剂微球干基重量的脱阳离子水洗涤, 120℃恒温干燥 2 小时, 得到样品 C9。催化剂配方及产品性质见表 2。

15 催化剂制备对比例 II-1

在反应釜中加入铝溶胶 36.36Kg, 搅拌, 加入 27.78Kg 拟薄水铝石 (山东铝业公司, 固含量 72 重量%), 加入脱阳离子水 (本发明也称为酸性水) 102.92Kg, 搅拌 40min 加入高岭土 45.57Kg, 搅拌 60min 后加入 4 Kg 浓度为 31 重量%的盐酸, 搅拌 30min。加入分子筛浆液 116.7Kg (其中分子筛 43.75Kg、脱阳离子水 72.92Kg), 搅拌 30min, 喷雾干燥, 得到催化剂微球。将所得催化剂微球在 500℃焙烧 1h, 洗涤两遍, 每遍洗涤用 8 倍催化剂微球干基重量的脱阳离子水洗涤, 120℃恒温干燥 2 小时, 得到样品 D1。催化剂配方及产品性能见表 2。

催化剂制备对比例 II-2~II-7

25 参考催化剂制备实施例 II-2 的配比和方法制备催化剂, 不同的是, 氧化铝基质 JZ1 分别用对比例 I-1~I-6 制备的基质 D JZ1-D JZ6 代替。

催化剂制备对比例 II-8

参考 CN104014361B 实施例 3 的方法制备催化剂, 不同的是, 分子筛 (同实施例 II-2 所用分子筛) 的含量为 27 重量%, 铝溶胶用量为 8 重量%, 拟薄水铝石的含量为 20 重量%, 改性双孔氧化铝材料 (SKA3) 含量为 20 重量%。催化剂记为 D8。

催化剂评价

评价本发明催化剂与对比催化剂的裂解反应性能。

原料油为高桥劣质原料油，物化性质数据见表 3。

表 4 列出了固定流化床装置上的评价结果。催化剂经过 800℃，17 小时，100%水蒸汽老化失活处理，催化剂装量 9g，剂油比为 5（重量比），反应温度 500℃。

其中，转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

轻质油收率 = 汽油收率 + 柴油收率

液体收率 = 液化气 + 汽油 + 柴油

焦炭选择性 = 焦炭产率 / 转化率

10

表 2

催化剂制备实施例 编号	实施例 II-1	实施例 II-2	对比例 II-1	对比例 II-2	对比例 II-3	对比例 II-4	对比例 II-5	对比例 II-6	对比例 II-7	对比例 II-8
催化剂编号	C1	C2	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
高岭土，重量%	32	25	37	25	25	25	25	25	25	25
分子筛，重量%	35	27	35	27	27	27	27	27	27	27
铝溶胶，重量%	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
氧化铝基质编号	JZ1	JZ1	无	DJZ1	DJZ2	DJZ3	DJZ4	DJZ5	DJZ6	DJZ7
氧化铝基质，重量%	5	20		20	20	20	20	20	20	20
拟薄水铝石，重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
磨损指数,m%/h	1.5	1.9	2.0	1.8	1.6	1.5	1.6	1.7	1.9	2.2
总孔体积，mL/g	0.39	0.44	0.36	0.38	0.37	0.41	0.38	0.39	0.39	0.39
微反活性(17h)，%	75	79	72	71	71	70	71	71	70	71
0-3nm 孔占 0-100nm 孔比值	54	48	85	80	75	70	68	67	64	60
5-100nm 孔占 0-100 nm 孔比值	31	46	10	15	18	22	23	24	26	28

表 2 续

催化剂制备实施例编号	实施例 II-3	实施例 II-4	实施例 II-5	实施例 II-6	实施例 II-7	实施例 II-8	实施例 II-9
催化剂编号	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
高岭土, 重量%	25	25	25	25	25	25	25
分子筛, 重量%	27	27	27	27	27	27	27
铝溶胶, 重量%	8	8	8	8	8	8	8
氧化铝基质编号	JZ2	JZ3	JZ4	JZ5	JZ6	JZ8	JZ1
氧化铝基质用量, 重量%	20	20	20	20	20	20	20
拟薄水铝石, 重量%	20	20	20	20	20	20	20
磨损指数,m%/h	1.7	1.8	1.8	1.6	1.7	1.8	1.6
总孔体积, mL/g	0.38	0.39	0.42	0.37	0.39	0.38	0.45
微反活性 (17h), %	76	75	77	75	76	75	80
0-3nm 孔占 0-100nm 孔比值	49	49	46	46	47	47	48
5-100nm 孔占 0-100nm 孔比值	45	44	47	46	46	45	48

表 3

分析项目	分析组分	分析数据
密度	20℃ 密度, kg/m ³	993.1
四组分	饱和烃, %(w)	39.9
	芳烃, %(w)	47.25
	胶质, % (w)	11.55
	沥青质, %(w)	1.3
残炭	残炭, %(w)	4.06
粘度(顺流法)	100℃ 粘度, mm ² /s	9.28
减压馏程	初馏点, ℃	236
	5%(w), ℃	184.95
	10%(w), ℃	354.15
	30%(w), ℃	385.05
	50%(w), ℃	416.4
	70%(w), ℃	454
	90%(w), ℃	534.8
	蒸馏终点收率, %(w)	89.75
	蒸馏终点温度, ℃	536
总酸值	总酸值, mgKOH/g	0.05
碱性氮(深色油)	碱性氮, mg/kg	840
重油硫含量	硫含量, %(w)	0.845
重油氮含量	氮含量, %(w)	0.287
金属含量	Fe, mg/kg	8.35
	Ni, mg/kg	3.7
	V, mg/kg	4.65
	Na, mg/kg	2.95
	Ca, mg/kg	1.45

表 4

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
产品产率, 重量%									
干气	1.86	1.83	1.85	1.84	1.85	1.85	1.86	1.85	1.8
液化气	17.01	18.8	17.9	17.3	18.2	17.6	17.9	17.6	19.2
汽油	46.78	49.1	48.38	47.53	48.56	46.99	47.11	47.23	49.7
柴油	14.22	12.4	12.99	13.45	12.78	13.89	13.69	13.63	11.8
重油	11.08	9.69	10.21	10.86	9.99	10.56	10.33	10.59	9.48
焦炭	9.05	8.18	8.67	9.02	8.62	9.11	9.11	9.1	8.02
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率, %	74.7	77.95	76.8	75.69	77.23	75.55	75.98	75.78	78.72
轻质油收率, %	61	61.46	61.37	60.98	61.34	60.88	60.8	60.86	61.5
焦炭选择性, %	12.12	10.49	11.29	11.92	11.16	12.06	11.99	12.01	10.19

续表 4

催化剂	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
产品产率, 重量%								
干气	1.86	1.88	1.87	1.92	1.88	1.89	1.91	1.9
液化气	16.6	16.1	16.3	15.5	15.4	15.1	15.4	16
汽油	44.86	44.56	44.02	44.8	44.62	44.98	44.82	45.33
柴油	15.08	15.88	16.03	15.82	15.62	16.03	15.97	15.21
重油	12.41	12.36	12.11	12.23	12.87	12.19	12.22	12.02
焦炭	9.19	9.22	9.67	9.73	9.61	9.81	9.68	9.54
合计	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率, %	72.51	71.76	71.86	71.95	71.51	71.78	71.81	72.77
轻质油收率, %	59.94	60.44	60.05	60.62	60.24	61.01	60.79	60.54
焦炭选择性, %	12.67	12.85	13.46	13.52	13.44	13.67	13.48	13.11

- 5 由表 4 可见,本发明方法制备的催化剂较现有技术制备的催化剂,在相同分子筛使用量的前提下,具有更好的劣质重油裂化性能及较高的转化率,具有较高的汽油收率,重油产率较低,轻质油收率较高,

液化气收率较高，焦炭选择性好；由实施例 II-2~II-8 中可以看出，在分子筛含量更低的情况下，本发明提供的催化剂 C2-C8 相比于对比例提供的催化剂仍具有更好的劣质重油裂化性能，具有较高的转化率，汽油收率高。

- 5 将催化剂 C1-C8 及 D1 在循环老化装置上进行循环污染（以沉积 Ni 和 V），循环污染后的催化剂混合物上 Ni、V 含量见表 5，其中，

循环污染步骤包括：催化剂混合物通过米歇尔浸渍法引入重金属（Ni 和 V）后，然后将引入重金属后的催化剂物装入小型固定流化床，在小型固定流化床装置上按如下步骤进行处理：

- 10 （a）在氮气气氛下，以 20℃/min 的升温速率，加热至 600℃；
 （b）以 1.5℃/min 的升温速率，加热至 780℃后，恒温在 780℃，恒温过程中按如下步骤更换处理气氛；

 （i）以含有 40 体积%的氮气（其中，氮气中含有 5 体积%的丙烯），60 体积%的水蒸气的气氛处理 10 分钟，

- 15 （ii）以含有 40 体积%的氮气（纯氮气，无丙烯），60 体积%的水蒸气的气氛处理 10 分钟，

 （iii）以含有 40 体积%的空气（含 4000ppmSO₂），60 体积%的水蒸气的气氛处理 10 分钟，

- （iv）以含有 40 体积%的氮气，60 体积%的水蒸气的气氛处理 10
20 分钟；然后按前述顺序再重复循环步骤（i）-（iv）各一次，然后重复步骤（i），结束循环污染步骤；

然后进行老化的步骤：循环污染后的催化剂混合物于 800℃下，在含有 100 体积%的水蒸气气氛中老化 8 小时；

- 25 然后在 ACE 装置上考察经循环污染-老化后的催化剂混合物的催化性能，其中，原料油（性质见表 3）于反应器底部进入与催化剂混合物接触，具体的评价条件及结果见表 5。

表 5

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	D1	D7	D8
Ni/ppm	2020	2100	2020	2060	2000	2010	1990	2040	2030	2020	2010	2010
V/ppm	1980	2000	2000	2000	2010	2010	2000	1990	2010	2020	2020	2010
反应温度/℃	510											
剂油比/(C/O)	7											
产品产率，重量%												
干气	1.86	2.06	2.04	2.02	2.05	2.05	2.01	1.99	2.04	2.24	1.86	2.11
液化气	16.01	16.8	16.42	16.39	16.59	16.34	16.25	16.21	16.9	15.81	16.23	16.02
汽油	44.78	47.53	46.23	46.56	46.98	45.21	44.99	45.89	47.99	39.81	39.79	41.89
柴油	16.22	14.36	14.99	14.68	14.44	14.88	14.81	15.23	14.11	17.08	17.39	16.98
重油	10.28	9.78	9.89	10.38	10.01	10.23	10.56	10.12	9.65	12.58	12.89	12.22
焦炭	10.85	9.47	10.43	9.97	9.93	11.29	11.38	10.56	9.31	12.48	11.84	10.78
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
反应特性												
转化率，%	73.5	75.86	75.12	74.94	75.55	74.89	74.63	74.65	76.24	70.34	69.72	70.8
轻质油收率，%	61	61.89	61.22	61.24	61.42	60.09	59.8	61.12	62.1	56.89	57.18	58.87
焦炭选择性，%	14.76	12.48	13.88	13.30	13.14	15.08	15.25	14.15	12.21	17.74	16.98	15.23
微反活性 (17h)，%	73	77	74	73	74	71	70	70	777	66	65	68

由表 5 可见, 使用本发明提供的氧化铝基质制备出的催化裂化催化剂, 具有较好的抗金属污染能力, 裂化活性相比于未污染的新鲜剂
5 活下降幅度有限, 并且较对比催化剂具有较好的裂化活性, 同时相比于污染后的对比剂具有较高的转化率及汽油收率, 具有更高的轻质油收。