

抗金属污染催化剂及其制备方法

技术领域

5 本发明属于催化裂化裂化技术领域，涉及一种提高重油催化裂化镍耐受性的催化剂、其制备及应用。

背景

10 流化催化裂化技术(FCC)因其具有投资少、原料适应性强、操作简单
的特点，而成为当今世界重质油二次加工的重要手段，而这其中催
化裂化催化剂更是起到了关键性作用。随着世界范围内优质轻质原油
资源的日益枯竭以及延迟焦化产能的提高，炼厂为了增加效益，在催
化裂化装置中掺炼大比例的渣油、焦化蜡油以及脱沥青油等劣质原油，
从而对催化裂化装置的平稳运行以及裂化产品分布产生了严重影响，
进而对催化裂化催化剂的性能提出了更高的要求。

15 由于渣油进料通常含有 Ni、V 污染物金属，催化裂化催化剂在使
用过程中，原料油中的镍、钒等重金属不断的沉积在催化剂表面，对
催化剂造成一定的毒害作用。随着催化裂化装置中催化剂 Ni 含量的增
加，表现出强烈的催化脱氢作用，氢甲烷比升高，氢气和焦炭产率升
高，高价值产物如汽油、LPG 受到影响，另外高氢气产率也会使气体
20 压缩机承受压力较大。催化剂在使用过程中，不断有新的镍沉积，因
此总有一部分镍为可完全还原或者部分还原的“活性镍”。各个炼厂
通过在反应过程中另外加钝 Ni 剂的方法，抑制这部分“活性镍”的脱
氢毒性。钝 Ni 剂常常以油溶性或水溶性液体状态注入裂化反应器，在
反应过程中其有效组分与催化剂表面接触，与催化剂表面的“活性镍”
25 进行作用使之丧失毒性。由于锑对镍毒性的钝化效果最好，因此目前
常规使用的包括锑型金属钝化剂，研究认为锑与还原态镍形成稳定的
亚锑酸镍 NiSb_xO_y ，从而改变镍的电子性质，从而钝化 Ni 脱氢活性。

然而催化裂化装置中另外添加锑型钝镍剂时，催化裂化废催化剂
的锑金属的浸出毒性超过《地表水质量标准》（GB/T14848-2017）III
30 类标准限值*100 锑 0.5 mg/L，造成催化裂化废催化剂具有一定环境风
险。另外锑钝镍剂添加到装置中 Sb 容易在阀门处凝结，对装置控制有

一定影响。因此面对日益严格的环保要求和安全要求，不另外采用锑 Sb 也能对催化剂表面的活性镍进行钝化，采用具有高镍耐受性的催化剂，是从源头减少危险废物的重要手段。

US14/134614 为 Basf 报道的一种含 B 的抗镍催化剂技术，虽然硼组分具有优良的钝化镍的作用，但是硼酸对于分子筛及催化剂活性破坏性特别大，在不破坏催化剂活性前提下，引入量特别低，对降低镍的脱氢活性作用有限。

US4919787A 介绍了一种含金属钝化材料的催化裂化催化剂钝化剂，该钝化材料包括沉淀的多孔稀土氧化物，氧化铝和磷酸铝沉淀物。钝化材料可以涂覆在裂化催化剂上，可以是裂化催化剂的基质的一部分，或者可以作为离散颗粒添加到裂化操作中。根据介绍，该材料对于稳定催化活性有利，但是对于降低氢甲烷比作用有限。

CN102019198A 介绍了一种固体助催化剂，是由 10~50 重 % 的高活性氧化镧、0.1~20 重 % 的细颗粒的氧化锑、1~30 重 % 的外表面稀土修饰的高活性 Y 分子筛以及余量由酸化拟薄水铝石和/或铝溶胶构成的氧化铝基粘结剂所制备成的。所述助剂还是含有一定的 Sb，然后具有一定的抗镍脱氢活性的作用。

CN103785346B 提供了一种金属捕集剂及其制备方法和应用，该金属捕集剂含有氧化镁、具有阶梯孔分布的氧化铝和镧系稀土金属氧化物和/或过渡金属氧化物，且至少部分氧化镁形成镁铝尖晶石结构。采用这种金属捕集剂可以减缓钒对催化裂化催化剂的破坏，改善焦炭及干气的选择性，增加总液体产品收率。

发明内容

发明人研究发现，催化裂化催化剂镍污染主要在沉积在催化剂外表面，在尚未与催化剂基质很好的结合稳定时，具有一定的表面迁移和接触转移性，因此催化剂中引入一种具有更优容镍表面的容镍微球，可以将整体催化剂的镍稳定能力提高，从而在有相当镍污染条件下，具有明显降低氢甲烷比性能。

研究发现，表面富羟基氧化铝本身具有一定的容镍性能。发明人通过进一步研究发现，向酸溶性氧化铝添加一定量且优选一定粒径的

非酸溶性第二氧化铝材料，通过二者之间的特定配合，可以起到稳定氧化铝表面和稳定容镍能力的作用。

进一步的，研究发现，抗金属催化剂中的连续相氧化铝材料中添加有一定含量的锰，在镍污染情况下，具有进一步提高抗金属催化剂的降低氢甲烷比的性能。特别地，不受限于任何已知理论采用锰矿（主要为 MnO ）与锰盐结合的方式来引入锰源，可以取得优异的平衡技术效果，例如在降低氢甲烷比方面和对催化剂活性的影响方面。

本发明要解决的技术问题，是提供一种催化裂化抗金属污染催化剂，其在有镍污染的情况下进行催化裂化，具有较低的氢甲烷比。

10 本发明要解决的另外技术问题是提供所述抗金属污染催化剂的制备方法。

本发明要解决的另外技术问题，是提供一种含有上述抗金属污染催化剂的催化裂化催化剂，具有较低的氢甲烷比，其具有较低的干气和焦炭产率。

15 本发明相应提供了一种用于重质油催化裂化的组合物，其尤其适用于制备所需的催化裂化抗金属污染催化剂，该组合物包括以大于或等于 2:1 的重量比存在的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝，所述酸溶性第一氧化铝源具有大于 90% 的酸溶度，和所述非酸溶性第二氧化铝具有小于 50% 的酸溶度，其中如下测试氧化铝的所述酸溶度：

20 将氧化铝样品按照 10% 的固含量与水混合，得到含水氧化铝，
以干基氧化铝与盐酸重量比为 1:0.2 的比例，将所述含水氧化铝与浓度为 35 重量% 的盐酸在 25℃ 下经过 60min 酸化溶解，然后
采用离心机分离尚未溶解的氧化铝，
酸溶度 = $(1 - \text{未酸化溶解的氧化铝干基重量} \div \text{氧化铝源样品干基重量}) \times 100\%$ 。
25

根据本发明的一个实施方案，所述组合物中酸溶性第一氧化铝与非酸溶性第二氧化铝的质量比为 5:1~20:1。

根据本发明的一个实施方案，所述组合物还包括含改性金属 Mn 的材料，以氧化物 MnO 计的所述含改性金属 Mn 的材料占其与所述酸溶性第一氧化铝合计重量的 5~50 重量%，优选的，为 10%~40%。
30

根据本发明的一个实施方案，所述含改性金属 Mn 的材料源自锰矿

和/或其他锰化合物（如锰盐或/和氢氧化锰）。其中，所述锰矿中 Mn 的主要形态为 MnO。如前所述，发明人已经发现采用锰矿（主要为 MnO）与锰盐结合的方式来引入锰源，可以取得优异的平衡技术效果，因此，优选的，在一个实施方案中，所述含改性金属 Mn 的材料中所述
5 来自锰矿（氧化锰）的锰源与锰盐的锰源比例为 5:1~1:5。

根据本发明的一个实施方案，所述锰矿包括但不限于软锰矿、硬锰矿、水锰矿、褐锰矿、黑锰矿、菱锰矿等的一种或多种，也包括其他高 Mn 的中间工业材料或产品，如电解锰等，优选 MnO 计 Mn 含量>60%的锰矿或材料。所述其他锰化合物是指锰盐、氢氧化锰的一种
10 或多种。

根据本发明，所述酸溶性第一氧化铝的酸溶度大于 90%，其可以是固体形式的酸溶性氧化铝，也可以本身是含铝溶胶的形式。所述的固体形式的酸溶性第一氧化铝可以为三水铝石、一水软铝石，拟薄水铝石、拜水铝石中的一种或多种，所述的含铝溶胶可以是无定形铝胶、
15 铝溶胶、磷铝胶中的一种或多种。

根据本发明，非酸溶性第二氧化铝具有小于 50%的酸溶度，优选酸溶度<35%，或酸溶度 $\leq$ 30%，例如为 5~30%。所述非酸溶性第二氧化铝优选为大粒径大孔径的非酸溶性第二氧化铝，其中位粒径为 1 μ m~12 μ m，优选 4 μ m~10 μ m，例如 4 μ m~9 μ m。所述非酸溶性第二
20 氧化铝的平均孔径优选为 4nm~12nm，比表面积>230m²/g，例如为 >250m²/g 或为 280~350m²/g，孔体积>0.35ml/g；例如为 0.50~0.67ml/g。

所述非酸溶性第二氧化铝可以是拟薄水铝石、薄水铝石， γ 氧化铝材料等的一种或多种，且不限于此。

根据本发明的一个实施方案，所述抗金属污染的催化剂中，含改性金属 Mn 的材料的含量为 10~35 重量%，例如 15~30 重量%，可溶性氧化铝的含量为 45~65 重量%，例如 50~60 重量%。可溶性氧化铝改与
25 性金属氧化物的重量比为优选为 1.5~10:1 例如 1.5~4:1。

根据本发明的一个实施方案，所述组合物还含有添加剂氧化物，其优选为为 P、B、RE 的氧化物中的一种或多种。该添加剂氧化物优选以固定至所述非酸溶性第二氧化铝中的形式添加，且以添加剂元素的
30 氧化物计，所述非酸溶性第二氧化铝中添加剂化合物的含量为不

超过 20 重量%例，如为 0.5 重量%~10 重量%（以非酸溶性第二氧化铝中氧化铝和添加剂氧化物总重量为基准），其中，P 的氧化物以 P_2O_5 计，B 的氧化物以 B_2O_3 计，RE 的氧化物以 RE_2O_3 计。在一种实施方式中，所述的非酸溶性第二氧化铝中磷的含量不超过 10 重量%，例如
5 为 0.05~10 重量%；所述 B 的含量不超过 5 重量%，例如为 0.01~2 重量%。在非酸溶性第二氧化铝中含有所述的添加剂氧化物，可以具有更好地降低氢甲烷比，与不添加所述添加剂的催化剂相比，可以更好地保证与主催化剂的协同作用，使具有更好的裂化效果。

根据本发明的一个实施方案，所述组合物还含有碱土金属氧化物
10 作为助剂，所述的碱土金属为 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的一种或多种。例如，所述的碱土金属氧化物助剂为氧化钙和/或氧化镁和/或氧化锶。所述碱土金属氧化物助剂的含量以氧化物计不超过所述抗金属污染催化剂总重量的 20 重量%，优选不超过 15 重量%，例如为 0-10 重量%，例如 2%~10 重量%。

15 根据本发明的一个实施方案，所述碱土金属源自碱土金属氢氧化物、碱土金属盐、碱土金属氧化物或含有碱土金属的天然矿物例如水滑石中的一种或多种。优选的，所述的碱土金属助剂优选处于酸溶性第一氧化铝中，且所述酸溶性第一氧化铝中碱土金属氧化物助剂的含量不高于含改性金属 Mn 的材料含量。

20 进一步地，本发明提供一种用于重质油催化裂化的抗金属污染催化剂，其由本发明所述用于重质油催化裂化的组合物经喷雾干燥和焙烧得到，该催化剂包括氧化铝和含改性金属 Mn 的材料；

其中含改性金属 Mn 的材料的含量为 5~40 重量%，以 MnO 计，且所述组合物在 $550^{\circ}C$ 焙烧 3-4h 后采用红外测试表面羟基，在 3670 cm^{-1}
25 和 3730 cm^{-1} 处具有明显的双峰特征(3670 cm^{-1} 处的峰为 IIIb 型带 0.75 正电荷的表面-OH 基， 3730 cm^{-1} 处的峰为 IIa 型带 0.25 正电荷的表面-OH，且两个峰积分面积比为 1~6:1，例如 1~5:1。

表面羟基特征的测量方法如下：先将样品压成自支撑片，称样量为 15~20 mg，然后将样品片放入反应池，在真空度 10^{-3}Pa 、温度 $450^{\circ}C$ 的
30 条件下净化 3 h，再将温度降至 $90^{\circ}C$ ，测定其红外羟基谱图。

根据本发明的一个实施方案，所述的抗金属污染催化剂的堆比（堆

密度)可以为 0.75~1.15 g/ml。

根据本发明的一个实施方案,所述抗金属污染催化剂的比表面积可以为 100~250 m²/g。

根据本发明的一个实施方案,所述抗金属污染催化剂的水滴孔体
5 积可以为 0.18~0.35 ml/g。

根据本发明的一个实施方案,所述抗金属污染催化剂中可以含有氧化硅,所述氧化硅可以是原料中携带的,还可以是外加的。

优选的,本发明所述抗金属污染催化剂中 SiO₂ 含量不超过 3 重量 %。

10 优选的,所述抗金属污染催化剂中氧化钠含量不超过 0.3 重量%。

本发明还提供一种用于重质油裂化转化的抗金属污染催化剂的制备方法,第一实施方式,包括如下步骤:

(1) 形成酸溶性第一氧化铝、非酸溶性第二氧化铝、水以及任选的酸的浆液,称为第一浆液,该所述第一浆液的固含量优选为 8~20 重量%。优选的,所述第一浆液中可解离 H⁺与以氧化铝计的总氧化铝源
15 (包括可胶溶性氧化铝和非可胶溶性氧化铝)的摩尔比为 0.1~0.3:1。所述酸溶性第一氧化铝可以是固体的酸溶性第一氧化铝和/或含铝的胶体。

当酸溶性第一氧化铝为包括固体的酸溶性氧化铝的情况下,优选
20 的,在所述的第一浆液中加入酸对固体胶溶性氧化铝源进行酸化胶溶,其中,酸中可解离 H⁺与以氧化铝计的固体的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝总和的摩尔比为 0.05~0.3:1。优选的,酸与以氧化铝计的固体的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝总量的摩尔比为 0.12~0.18:1;酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝的重量比以氧化铝计
25 优选为 1.5:1~20:1 例如 3:1~10:1;

(2) 步骤(1)得到的产物(第一浆液)与含改性金属 Mn 的材料混合,例如加入含改性金属 Mn 的材料的分散液,搅拌均匀,形成第二浆液;优选的,形成的第二浆液的固含量为 10~20 重量%,

(3) 喷雾干燥,焙烧;

30 或者,第二实施方式,包括如下步骤:

(S1) 含改性金属 Mn 的材料源引入到酸溶性第一氧化铝中,形成

固含量为 8~30 重量%的浆液，搅拌例如搅拌 10min~60min 分钟，得到改性酸溶性氧化铝源；

- (S2) 形成改性酸溶性氧化铝源、非酸溶性第二氧化铝、任选的酸以及水的浆液，称为第三浆液，所述第三浆液的固含量优选为 10~20 重量%；优选的，所述第三浆液中可解离 H^+ 与以氧化铝计的总氧化铝源（包括可酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝）的摩尔比为 0.1~0.3:1；所述酸溶性第一氧化铝可以是固体的酸溶性第一氧化铝和/或含铝的胶体。

- 根据本发明的一种实施方式，所述酸溶性第一氧化铝包括固体的酸溶性氧化铝，形成的第三浆液中引入酸进行酸化胶溶，在酸作用下，使固体的酸溶性第一氧化铝胶溶。优选的，引入的酸中可解离 H^+ 与以氧化铝计的固体的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝总和的摩尔比为 0.1~0.3:1；

(S3) 第三浆液喷雾干燥，焙烧。

- 根据述任一技术方案所述的抗金属污染催化剂制备方法，其中抗金属催化剂中第一氧化铝是连续相存在，Mn 和碱土金属以分散相或均匀存在在第一氧化铝中。第二氧化铝分散在第一氧化铝体系中，即第二氧化铝是以分散态形式存在。

- 根据述任一技术方案所述的抗金属污染催化剂制备方法，其中，所述的酸例如可以是盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种，且不限于此。

根据述任一技术方案所述的抗金属污染催化剂制备方法，其中，所述的含改性金属 Mn 的材料为改性金属的氧化物、改性金属的盐，所述改性金属的盐包括但不限于改性金属元素的硝酸盐、氯化物和硫酸盐中的一种或多种。

- 优选的，所述固体的酸溶性第一氧化铝的平均孔径（直径）为 2~10 nm；比表面积 $>150 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如为 $200\sim300 \text{ m}^2/\text{g}$ ；孔体积 $>0.30 \text{ ml/g}$ ，例如为 $0.35\sim0.45 \text{ ml/g}$ 。

优选的，酸溶性第一氧化铝以氧化铝计与改性金属氧化物的比为 1.5~20:1 或 2:1~10:1 重量比；

- 根据本发明的一个实施方案，在所述酸溶度（或称胶溶度）测试方法中，具体地：

将氧化铝源样品按照 10%的固含量与水混合，按照氧化铝干基与盐酸（浓度 35 重量%）为 1:0.2 的质量比例在 25℃下经过 60min 酸化胶溶，然后采用离心机分离尚未胶溶的氧化铝，

酸溶度 = (1 - 未胶溶氧化铝干基重量 ÷ 氧化铝源样品干基重量) ×
5 100%

其中，干基的测量方法为：物质在 800℃焙烧 1 小时后得到的固体产物重量。

所述的非酸溶性第二氧化铝可以含有添加剂元素 P、B、RE 元素中的一种或多种。例如，所述的非酸溶性第二氧化铝为含有 P、B、RE 元素氧化物中一种或多种的大孔铝石和/或含有 P、B、RE 元素氧化物中的一种或多种的活性氧化铝材料，但不限于此。添加剂元素的引入方式可以是在非酸溶性第二氧化铝材料制备过程中加入，也可以是在制备成非酸溶性第二氧化铝后，通过浸渍法引入并固定这些非铝的添加剂元素。也可通过对非酸溶性第二氧化铝焙烧固定所述的添加剂元素，例如在 500~650℃下焙烧 1~4h。

优选的，所述的非酸溶性第二氧化铝中引入 P、B、RE 元素（这些元素称为添加剂元素）的化合物的一种或多种，使所述添加剂元素固定在氧化铝基体中。以氧化物计的所述添加剂元素化合物占以氧化铝计的非酸溶性第二氧化铝的 0-20 重量%。优选的，以氧化物计的所述添加剂元素的化合物占以氧化铝计的非酸溶性第二氧化铝的 0.5 重量%~10 重量%。

根据本发明的一个实施方案，以氧化铝计，酸溶性第一氧化铝与非酸溶性第二氧化铝的重量比例优选为 1.5:1~20:1 或 2:1~20:1 或 2:1~10:1。

根据本发明的一个实施方案，在所述抗金属污染催化剂的制备方法中，还可以包括洗涤的步骤。所述洗涤在喷雾干燥以后进行，优选焙烧后进行，可以用水洗涤。例如，所述洗涤使催化剂中的阴离子（所述阴离子为酸根，例如硫酸根）优选的，所得到的抗金属污染催化剂中酸根的含量降低到不超过 3 重量%。

根据本发明的一个实施方案，在所述抗金属污染催化剂的制备方法中，还包括引入碱土金属源的步骤。碱土金属源可以在制备过程中

的任何步骤添加，没有特别限制。例如，所述碱土金属源可以在步骤（1）中引入和/或步骤（2）中引入。或者，所述碱土金属源在（S1）和/或（S2）中加入。所述的碱土金属例如为 Ca、Mg、Ba、Sr 中的一种或多种。所述的碱土金属源例如为碱土金属、碱土金属的氧化物、
5 碱土金属盐中的一种或多种。所述催化剂中碱土金属的含量（添加比例）以氧化物计为 0~20 重量%，例如不超过 15 重量%或为 0-10 重量%。优选的，所述碱土金属源加入到含可酸溶性第一氧化铝材料和非酸溶性第二氧化铝材料的浆液中。

加入碱土金属化合物，有助于提高抗金属污染催化剂的抗镍性能，
10 促进实际催化裂化装置中长期运转的稳定性。碱土金属氧化物具有脱硫性能和抗钒性能，但是添加量过大，会影响抗金属催化剂本身的降低镍脱氢作用性能。

本发明提供进一步提供一种催化裂化催化剂，包括含有催化裂化活性组分的微球颗粒和本发明所述的抗金属污染催化剂，所述催化裂化催化剂中所述抗金属污染催化剂与含有催化裂化活性组分的微球颗粒的质量比为 3:97~20:80。
15

所述的含有催化裂化活性组分的微球颗粒可以为常规的催化裂化催化剂，例如，所述含有催化裂化活性组分的微球颗粒含有 20~60 重量%的裂化活性组分和 80~90 重量%的基质。所述的裂化活性组分例如
20 Y 型分子筛、 β 分子筛和 MFI 结构分子筛中的一种或多种。所述的基质例如粘土、氧化铝、氧化铝、氧化锆中的一种或多种。所述的含有催化裂化活性组分的微球颗粒的平均粒径例如为 60-80 微米。

本发明提供的催化裂化抗金属污染催化剂具有较好的抗镍污染效果，与常规催化剂按照一定比例相配合，可以在高镍含量污染和改性金属较低的情况下的情况下，仍具有较好的抗镍效果，降低烃油转化的氢甲烷比。
25

本发明提供的催化裂化抗金属污染催化剂制备方法，可以得到在具有较低改性金属含量的情况下具有更好的抗金属污染效果的催化剂。

30 本发明提供的催化裂化抗金属污染催化剂，与常规催化裂化催化剂混合，在较高的镍污染量情况下，用于重油催化裂化，可以明显降

低氢气甲烷的比例，还可以降低干气产率、降低氢气产率和/或降低焦炭产率，优选情况下，可以具有较高的汽油和 LPG（液化气）产率。

本发明提供的催化裂化抗金属污染催化剂还可以具有较好的抗钒污染效果，在与含 Y 型分子筛的裂化催化剂混合后，在钒和较高含量镍污染的情况下，用于重油转化，相对于空白样（未添加抗金属污染催化剂）可以具有更低的氢气甲烷比，具有更低的干气产率和/或更低焦炭产率和/或更低的氢气产率，优选的情况，可以具有良好的转化活性，具有较高的汽油和液化气产率。与含现有抗金属污染催化剂的催化裂化催化剂相比，可以具有明显更低的氢甲烷比，还可以具有较高的转化活性和良好选择性。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的抗金属催化剂，进行干燥并 550℃/3h 焙烧后，得到 3600~3900 cm^{-1} 的羟基红外谱图，如图所示，在波数为 3670 cm^{-1} 和 3730 cm^{-1} 有明显的双峰分布。

图 2 为对比例 4 的羟基红外谱图。

图 3 为实施例 5 的 XRD 谱图，其中 19°、31.5°，37°，45.3°，56°，59° 和 65.7° 有明显的峰。

具体实施方式

下面的实施例将对本发明做进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

以下实施例中使用的原料如下：

拟薄水铝石为山东铝业有限公司产品，固含量为 67.0 重量%，酸溶度为 98%，孔容约为 0.35 ml/g，比表面为 248 m^2/g ，平均孔径为 3 nm，杂质 SiO_2 含量为 2.1%。

非酸溶性氧化铝来自中国石化催化剂齐鲁分公司，酸溶度为 12%，孔容为 0.37 ml/g，比表面为 315 m^2/g ，平均孔径为 6 nm，平均粒径为 8.2 μm 。

铝溶胶为中国石化催化剂齐鲁分公司产品， Al_2O_3 含量为 21.5 重量%，本身为胶溶态，胶溶性 100%。

氯化锰为工业四水氯化锰商品。
 氧化锰矿粉购自中国湖南某锰业有限公司，其组成如表 1 所示：

样品名称	锰矿
Na ₂ O. %(W)	0.136
MgO. %(W)	0.273
Al ₂ O ₃ . %(W)	2.64
SiO ₂ . %(W)	4.83
P ₂ O ₅ . %(W)	0.07
SO ₃ . %(W)	0.1
K ₂ O. %(W)	1.35
CaO. %(W)	0.311
MnO. %(W)	82.65
Fe ₂ O ₃ . %(W)	5.14
BaO. %(W)	2.29
PbO. %(W)	0.21

5 非酸溶性第二氧化铝 A 和非酸溶性第二氧化铝 B 取自中石化催化剂公司齐鲁分公司。

非酸溶性第二氧化铝 A：基本为拟薄水铝石结构的氧化铝，中位粒径 8.4 μm，比表面积为 305 m²/g，孔体积为 0.81 ml/g，平均孔径为 8.6 nm，酸溶度为 7%。

10 非酸溶性第二氧化铝 B：基本为拟薄水铝石结构的氧化铝，其中 P 含量为 5.3%，中位粒径 6.3 μm，比表面积为 325 m²/g，孔体积为 0.64 ml/g，平均孔径为 4.8 nm，酸溶度为 15%。

SB 粉从 SASOL 公司购买，BET 表面积为 262 m²/g，孔体积为 0.44 ml/g，平均孔径为 8 nm。酸溶度为 95%，为可酸溶性大孔氧化铝材料，
 15 中位粒径约 6.6 μm。

在各实施例和对比例中，样品中各组分的含量用 X 射线荧光法测定参见 ASTM D7085-04(2010)流化催化裂化催化剂中化学元素测定标准指南——X 射线荧光光谱法测定指南。

样品比表面积测定：参见：NB/SH/T 0959-2017 催化裂化催化剂比表面积的测定，静态氮吸附容量法；

平均孔径由低温氮吸附-脱附法测定、BJH 法计算得到孔径分布。

孔体积由水滴孔体积法进行测定，NB/SH/T 0955-2017 催化裂化
5 催化剂孔体积测定 水滴法。

粒径及其分布采用激光粒度法进行测定，参见 NB/SH/T 0951-2017 催化裂化催化剂粒度分布的测定 激光散射法。其中，例如，对于酸溶性氧化铝，需要采用非水溶剂进行测试，如乙醇或乙醚。

磨损指数测量：NB/SH/T 0964-2017 催化裂化催化剂磨损指数的
10 测定 直管法。

实施例

制备例 1

取拟薄水铝石 200 质量份（干基计，山东铝业公司产品），加入
15 去离子水和 24 质量份浓度 35 质量%盐酸，打浆制备成固含量为 12 质量%的酸化铝石；然后加入铝溶胶 100 质量份（干基计）、高岭土 340 质量份（干基计）和 360 质量份（以干基计）DASY.2.0 分子筛（中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司产品），搅拌 0.5h 后，喷雾干燥，在 550 °C 焙烧 2h 后，用浓度 2 质量%氯化铵溶液洗涤两遍，制得催化裂化催
20 化剂微球，记为 Cat-A，Cat-A 的基本化学组成如表 2 所示。该化学组成采用 X 射线荧光法（XRF）测定，参见 ASTM D7085-04(2010)流化催化裂化催化剂中化学元素测定标准指南——X 射线荧光光谱法测定指南。

表 2

组分名称	Cat-A
Cl. %(W)	0.490
Na ₂ O. %(W)	0.0458
Al ₂ O ₃ . %(W)	53.4
SiO ₂ . %(W)	42.7
P ₂ O ₅ . %(W)	0.107
SO ₃ . %(W)	1.67
K ₂ O. %(W)	0.196
CaO. %(W)	0.057
TiO. %(W)	0.288
La ₂ O ₃ . %(W)	0.309
CeO ₂ . %(W)	0.607

实施例 1

（1）将 55g（按 Al₂O₃ 计）拟薄水铝石和 12g 非酸溶性第二氧化
5 铝材料 A（按氧化物计）加入到去离子水中，配置成固含量为 14 重量
%的浆液，在 300r/min（指搅拌速度，下同）的条件下搅拌 60min 均匀
分散。然后加入 9g 盐酸（含 HCl 35 重量%），在 250r/min 的条件下
搅拌 60min，使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液。

（2）将三氯化锰（按 MnO 计）10 克与锰矿粉 18g（其中 Mn 以
10 MnO 计约 15g）加入脱离子水中，充分分散加入到第一浆液中，充分
搅拌后加入 MgO 5g（按干基计），得到第二浆液，第二浆液固含量为
13 重量%；

（3）将第二浆液进行喷雾干燥成型，然后采用 550℃焙烧 4h 得到
抗金属催化剂 A1，其中，粒径在 0-149 微米范围内的微球占 91 体积%，
15 粒径在 0-40 微米范围内的微球为 17 体积%，微球平均粒径（APS）为
72 微米。

A1 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

实施例 2 （不加碱土金属）

(1) 将 50g (按 Al_2O_3 计) 拟薄水铝石和 22g 非酸溶性第二氧化铝材料 B (按氧化物计) 加入到去离子水中, 配置成固含量为 13 重量%的浆液, 在 300r/min (指搅拌速度, 下同) 的条件下搅拌 60min 均匀分散。然后加入 10g 盐酸 (含 HCl 35 重量%), 在 250r/min 的条件下
5 搅拌 60min, 使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液。

(2) 将三氯化锰 (按 MnO 计) 10 克与锰矿粉 18g (其中 Mn 以 MnO 计约 15g) 加入脱离子水中, 充分分散后加入到第一浆液中, 得到第二浆液, 第二浆液固含量为 14 重量%;

(3) 将第二浆液进行喷雾干燥成型后采用 550℃ 焙烧 4h 得到抗金属催化剂 A1, 其中, 粒径在 0-149 微米范围内的微球占 93 体积%, 粒径在 0-40 微米范围内的微球为 16 体积%, 微球平均粒径 (APS) 为 68 微米。
10

A1 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

15 实施例 3 (纯锰粉)

(1) 将 53g (按 Al_2O_3 计) 拟薄水铝石和 12g 非酸溶性第二氧化铝材料 A (按氧化物计) 加入到去离子水中, 配置成固含量为 14 重量%的浆液, 在 300r/min (指搅拌速度, 下同) 的条件下搅拌 60min 均匀分散。然后加入 9g 盐酸 (含 HCl 35 重量%), 在 250r/min 的条件下
20 搅拌 60min, 使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液。

(2) 将锰矿粉 30g (其中 Mn 以 MnO 计约 25g) 加入去离子水后充分研磨成浆液加入到第一浆液中, 充分搅拌后再加入 MgO 5g (按干基计), 得到第二浆液, 第二浆液固含量为 16 重量%;

(3) 将第二浆液进行喷雾干燥成型后采用 550℃ 焙烧 4h 得到抗金属催化剂 A1, 其中, 粒径在 0-149 微米范围内的微球占 95 体积%, 粒径在 0-40 微米范围内的微球为 15 体积%, 微球平均粒径 (APS) 为 73 微米。
25

A1 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

30 实施例 4 (纯锰盐, 碱土金属偏高)

(1) 将 50g (按 Al_2O_3 计) 拟薄水铝石加入到去离子水中, 配置

成固含量为 14 重量%的浆液，在 300r/min（指搅拌速度，下同）的条件下搅拌 60min 均匀分散。然后加入 9g 盐酸（含 HCl 35 重量%），在 250r/min 的条件下搅拌 60min，使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液。

- 5 （2）将三氯化锰 20 克（按 MnO 计）加入脱离子水中，充分分散后加入到第一浆液中，充分搅拌后加入 CaO 10g（按干基计）和 20g 非酸溶性第二氧化铝材料 A（按氧化物计）得到第二浆液，第二浆液固含量为 13 重量%；

- 10 （3）将第二浆液进行喷雾干燥成型后采用 550℃焙烧 4h 得到抗金属催化剂 A1，其中，粒径在 0-149 微米范围内的微球占 91 体积%，粒径在 0-40 微米范围内的微球为 19 体积%，微球平均粒径（APS）为 66 微米。

A1 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

15 对比例 1

- （1）将拟薄水铝石 60g（按 Al_2O_3 计）和非酸溶性第二氧化铝材料 A 30g（按氧化物计）加入到去离子水中，配置成固含量为 15 重量%的浆液，在 300r/min 的条件下打浆搅拌 60min 均匀分散。然后加入 12g 盐酸（含 HCl 35 重量%）后，在搅拌转速 250r/min 的条件下打浆
- 20 搅拌 60min，使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液；

- （2）将第一浆液加入 MgO 10g（按干基计），充分搅拌后得到第二浆液，进行喷雾干燥成型，在 550℃焙烧 4h 得到抗金属催化剂 B1，其中，粒径在 0-149 微米范围内的微球占 92 体积%，粒径在 0-40 微米范围内的微球为 13 体积%，微球平均粒径（APS）为 79 微米。

25

对比例 2

- （1）将拟薄水铝石 120g（按 Al_2O_3 计）加入脱离子水中，分散均匀后，加入氧化锰（含 MnO 50 克），分散均匀后，再加入盐酸，接触 30 分钟后得到第一浆液，第一浆液的 pH 值为 3，固含量为 12 重量%；
- 30 （2）接着加入脱离子水分散的 MgO 浆液（含 MgO 650g），温度控制在 55℃下接触 60 分钟后得到第二浆液，第二浆液的 pH 值为 7.8，

固含量为 18 重量%;

(3) 接着加入非酸溶性第二氧化铝 A 180g (按 Al_2O_3 计) 得到第三浆液, 在常温 (25℃) 下接触 15min;

(4) 将第三浆液喷雾干燥成型后直接焙烧, 焙烧条件为 550℃/2h, 得到催化剂 B2。

对比例 3

(1) 将拟薄水铝石 75g (按 Al_2O_3 计) 配置成固含量为 15 重量%的浆液, 在 300r/min 的条件下打浆搅拌 60min 均匀分散。然后加入 15g 盐酸 (含 HCl 35 重量%) 后, 在 250r/min 的条件下打浆搅拌 60min, 充分胶溶得到第一浆液。

(2) 将三氯化锰 (按 MnO 计 25 克) 加入脱离子水中, 充分溶解后加入到第一浆液中, 进一步充分搅拌, 得到第二浆液, 第二浆液固含量为 13 重量%;

(3) 将第二浆液进行喷雾干燥成型后采用 550℃焙烧 4h 得到抗金属催化剂 B3。

对比例 4 参照 CN103785346B 实施例

(1) 将拟薄水铝石 65g (按 Al_2O_3 计) 加入脱离子水中, 分散均匀后, 加入三氯化锰 (含 MnO 20 克), 在 250r/min 的条件下打浆搅拌 60min, 分散均匀后, 再加入盐酸 15g, 250r/min 的条件下打浆搅拌 30 分钟后得固含量为 12 重量%的第一浆液;

(2) 接着加入可酸溶性大粒径 SB 粉 15g (可溶性大孔氧化铝) (按 Al_2O_3 计) 250r/min 的条件下打浆搅拌 60min, 得到第三浆液。

(3) 将第三浆液喷雾干燥成型后直接焙烧, 焙烧条件为 550℃/4h, 得到固体 B4。

对比例 5

(1) 将 50g (按 Al_2O_3 计) 拟薄水铝石加入到去离子水中, 配置成固含量为 14 重量%的浆液, 在 300r/min (指搅拌速度, 下同) 的条件下搅拌 60min 均匀分散。然后加入 9g 盐酸 (含 HCl 35 重量%), 在

250r/min 的条件下搅拌 60min, 使可酸溶性第一氧化铝材料充分胶溶得到第一浆液。

- (2) 将三氯化锰 (按 MnO 计) 20 克加入脱离子水中, 充分分散后加入到第一浆液中, 充分搅拌后加入 CaO 10g (按干基计) 和 20g 高岭土 (按固体氧化物计), 得到第二浆液, 第二浆液固含量为 13 重量%。

(3) 将第二浆液进行喷雾干燥成型后采用 550℃ 焙烧 4h 得到抗金属催化剂 A1, 其中, 粒径在 0-149 微米范围内的微球占 91 体积%, 粒径在 0-40 微米范围内的微球为 19 体积%, 微球平均粒径 (APS) 为 66 微米。

- 10 A1 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

B1、B3、B4 的配方、制备参数、堆积密度及磨损指数列于表 3 中。

表 3

实施例编号	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	对比 例 1	对比 例 3	对比 例 4
抗金属污染催化剂编号	A1	A2	A3	A4	B1	B3	B4
可溶性氧化铝含量, 重量%	55	50	53	50	60	75	65
非酸溶性第二氧化铝含量, 重量%	12	22	12	20	30	0	15
锰盐按 MnO 计, 质量%	10	10		20		25	20
锰矿粉, 质量%	18	18	30				
改性金属氧化物含量, 重量%	25	25	25	20	0	25	20
碱土金属氧化物含量, 重量%	5	0	5	10	10	0	0
红外谱图波数 3670 cm ⁻¹ 和 3730 cm ⁻¹ 处峰积分面积比	2.1:1	2.7:1	3:1	1.5:1	1:1.3	7.1:1	6.2:1
氧化钠, 重量%	0.25	0.24	0.28	0.21	0.22	0.26	0.24
SiO ₂ , 重量%	2.4	2.3	2.7	2.0	2.2	2.4	2.5
比表面积, m ² /g	142	178	156	154	151	128	138
水滴孔体积, ml/g	0.31	0.35	0.32	0.31	0.33	0.25	0.28
堆比, g/mL	0.89	0.84	0.92	0.85	0.96	1.25	1.13

实施例 5~9

将抗金属污染催化剂 A1、A2、A3、A4 和 A5 分别与 Cat-A 按照 10: 90 重量比混合, 得到催化裂化催化剂 C1、C2、C3、C4 和 C5。这些催化裂化催化剂分别在 ACE D100 装置上采用循环污染方法, 将环烷酸镍、环烷酸钒按照 5:2 的质量配比溶解到馏分油中进行多次循环反应, 直到催化剂上的 Ni 约 4500ppm (质量), V1800ppm。将 C1、C2、C3、C4、C5 循环污染后的样品编号分别为 C1w、C2w、C3w、C4w、C5w。然后将样品 C1w~C5w 采用固定床在 800℃、100 体积%水蒸气

下老化 15h, 然后再采用 ACE 流化床装置进行评价, 其 ACE 评价原料油性质见表 4, 评价条件及结果见表 5。

对比例 6~10

5 本实施例说明本发明提供的重油裂化催化剂的抗金属性能。

将催化剂 Cat-A 与 B1、B2、B3 和 B4 按照 90:10 的重量比例混合得到催化裂化催化剂 D1、D2、D3 和 D4。将 D1、D2、D3、D4 和 Cat-A 分别在 ACE D100 装置上采用循环污染方法, 将环烷酸镍、环烷酸钒按照 5:2 的质量配比溶解到馏分油中进行多次循环反应, 直到催化剂上的 Ni 约 4500ppm 质量, V1800ppm 质量。循环污染后的样品编号依次分别为剂 D1w、D2w、D3w、D4w 和 Cat-Aw。然后将样品采用固定床在 800℃、100 体积%水蒸气下老化 15h, 然后再采用 ACE 流化床装置进行评价, 其 ACE 评价原料油性质见表 3, 评价条件及结果见表 4。

15 对比例 11

取拟薄水铝石 200g (干基计, 山东铝业公司产品), 加入去离子水和 24g 质量浓度为 35%盐酸, 打浆制备成固含量为 12 质量%的酸化铝石; 然后加入铝溶胶 100g (干基计)、高岭土 320g (干基计)、20g 氯化锰 (以 MnO 计) 和 360g (以干基计)DASY.2.0 分子筛 (中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司产品), 搅拌 0.5h 后, 喷雾干燥, 在 550℃焙烧 2h 后, 用浓度 2 质量%氯化铵溶液洗涤两遍, 制得的基础催化裂化催化剂前驱物微球, 记为 Cat-E。

将 Cat-E 在 ACE D100 装置上采用循环污染方法, 将环烷酸镍、环烷酸钒按照 5:2 的质量配比溶解到馏分油中进行多次循环反应, 直到催化剂上的 Ni 约 4500ppm 质量, V1800ppm 质量。循环污染后的样品编号分别为剂 Cat-Ew。然后将样品采用固定床 800℃下 100%水蒸气老化 15h, 然后在采用 ACE 流化床装置进行评价, 其 ACE 评价原料油性质见表 3, 评价提条件及结果见表 4。

30

表 3

	ACE 评价
原料油	武汉混合原料油
密度 (20℃) , g/cm ³	0.9044
折光 (20℃)	1.5217
粘度 (100℃) mm ² /s	9.96
凝固点, °C	40
苯胺点, °C	95.8
C m%	85.98
H m%	12.86
S m%	0.55
N m%	0.18
残炭	3.0
馏程, °C	
初馏点	243
5%	294
10%	316
30%	395
50%	429
70%	473
90%	—

表 4

实施例	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	对比例 10	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 11
污染催化剂编号	C1w	C2w	C3w	C4w	Cat-Aw	D1w	D2w	D3W	D4W	Cat-Ew
催化裂化反应温度, °C	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
剂油比, wt/wt	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02
产率, wt%:										
干气	1.57	1.61	1.76	1.56	1.96	1.84	1.88	1.82	1.74	1.78
LPG	12.57	12.54	12.74	12.45	12.22	12.55	12.23	12.38	12.41	12.17
焦炭	8.58	8.65	8.82	8.45	9.22	9.03	9.27	8.71	8.83	8.99
汽油	37.94	37.96	38.27	37.27	35.73	34.76	37.46	36.06	36.57	34.09
LCO	16.78	16.83	16.25	17.12	17.91	17.97	16.67	18.30	17.82	18.75
重油	22.56	22.41	22.15	23.15	22.96	23.85	22.46	22.73	22.63	24.22
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100	99.97	100	100	100
H ₂	0.17	0.18	0.21	0.16	0.45	0.36	0.41	0.31	0.32	0.36
甲烷	0.67	0.68	0.65	0.66	0.71	0.65	0.67	0.64	0.65	0.64
转化率, wt%	60.66	60.76	61.60	59.73	59.13	58.18	60.84	58.97	59.55	57.03
氢甲烷比 (mol 比)	2.03	2.12	2.58	1.94	5.07	4.43	4.90	3.88	3.94	4.50

从表 4 数据可以看出，部分对比例也有一定的降低氢甲烷比性能，但是本发明提供的催化剂在钒和高含量镍污染的情况下，与常规催化裂化催化剂混合后用于重油转化，具有更低的氢气产率，具有较低的干气产率，具有更低的焦炭产率，具有明显更低的氢甲烷比。优选的
5 情况下，具有较高的转化活性，具有较高的汽油和液化气产率。

权 利 要 求

1. 一种用于重质油催化裂化的组合物，包括以大于或等于 2:1 的重量比存在的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝，所述酸溶性
5 第一氧化铝源具有大于 90%的酸溶度，和所述非酸溶性第二氧化铝具有小于 50%的酸溶度，其中如下测试氧化铝的所述酸溶度：

将氧化铝样品按照 10%的固含量与水混合，得到含水氧化铝，

以干基氧化铝与盐酸重量比为 1:0.2 的比例，将所述含水氧化铝与浓度为 35 重量%的盐酸在 25℃下经过 60min 酸化溶解，然后

- 10 采用离心机分离尚未溶解的氧化铝，

酸溶度 = (1 - 未酸化溶解的氧化铝干基重量 ÷ 氧化铝源样品干基重量) × 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述酸溶性第一氧化铝与所述非酸溶性第二氧化铝的质量比为 5:1~20:1。

- 15 3. 根据权利要求 1 所述的组合物，还包括含改性金属 Mn 的材料，以氧化物 MnO 计的所述含改性金属 Mn 的材料占其与所述酸溶性第一氧化铝合计重量的 5~50 重量%，优选地，为 10%~40%。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述含改性金属 Mn 的材料源自锰矿和/或其他锰化合物，优选的，以氧化锰计，所述锰
20 矿与其它锰化合物的重量比例为 5:1~1:5；所述锰矿包括软锰矿、硬锰矿、水锰矿、褐锰矿、黑锰矿、菱锰矿、高 Mn 的中间工业材料中的一种或多种，所述高 Mn 的中间工业材料例如电解锰；所述锰矿中以 MnO 计的 Mn 含量 > 60 重量%；所述其他锰化合物是锰盐、氢氧化锰的一种或多种。

- 25 5. 根据前述权利要求中任一所述的组合物，其特征在于，该组合物还包含有碱土金属氧化物，所述的碱土金属为 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的一种或多种；碱土金属的含量以氧化物计不超过所述抗金属催化剂的 20 重量%，例如 2 重量%~10 重量%。

6. 根据权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，所述碱土金属源自碱土金属氢氧化物、碱土金属盐、碱土金属氧化物或含有碱土金属
30 的天然矿物例如水滑石中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物，所述酸溶性第一氧化铝是固体

的酸溶性氧化铝的形式，或者是含铝溶胶的形式；

所述固体的酸溶性氧化铝为选自三水铝石、一水软铝石，拟薄水铝石和拜水铝石中的一种或多种，所述的含铝溶胶是选自无定形铝胶、铝溶胶和磷铝胶中的一种或多种。

- 5 8. 根据权利要求 1 所述的组合物，所述非酸溶性第二氧化铝为大粒径大孔径的非酸溶性第二氧化铝，非酸溶性第二氧化铝其酸溶度 < 35%，中位粒径为 $1\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$ ，优选 $4\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ ，平均孔径为 $4\text{nm}\sim 12\text{nm}$ ，比表面积 $>230\text{m}^2/\text{g}$ ，和/或孔体积 $>0.35\text{ml/g}$ ；

所述非酸溶性第二氧化铝是选自拟薄水铝石、薄水铝石和 γ 氧化铝材料的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，该组合物还含有添加剂氧化物，选自 P、B、RE 的氧化物中的一种或多种；该添加剂氧化物优选以固定至所述非酸溶性第二氧化铝中的形式添加，且所述非酸溶性第二氧化铝中添加剂氧化物的含量不超过的 10 重量%，例如
15 为 0.5 重量%~5 重量%，基于该非酸溶性第二氧化铝和添加剂氧化物的总重量；其中，P 的氧化物以 P_2O_5 计，B 的氧化物以 B_2O_3 计，RE 的氧化物以 RE_2O_3 计。

10. 抗金属污染催化剂，其由权利要求 1-9 中任一项所述的组合物经喷雾干燥和焙烧得到，其中所述组合物在 550°C 焙烧 3~4h 后采用红
20 外测试表面羟基，在 3670cm^{-1} 和 3730cm^{-1} 处的两个峰积分面积之比为 1~6: 1。

11. 根据权利要求 10 所述的抗金属污染催化剂，其特征在于，所述的抗金属污染催化剂的堆比为 $0.75\sim 1.15\text{g/ml}$ ，比表面积为 $100\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ ，水滴孔体积为 $0.18\sim 0.35\text{ml/g}$ ，优选的，所述催化剂中 SiO_2
25 含量不超过 3 重量%；优选的，所述抗金属污染催化剂中氧化钠含量不超过 0.3 重量%。

12. 根据权利要求 11 所述的抗金属污染催化剂，其特征在于，抗金属污染催化剂中所述酸溶性第一氧化铝以连续相存在，在含有时，Mn 和碱土金属以分散相或均匀分布于该酸溶性第一氧化铝的连续相
30 中；所述非酸溶性第二氧化铝以分散态形式存在，其分散在该酸溶性第一氧化铝的连续相中。

13. 一种制备如权利要求 10-12 中任一项所述的抗金属污染催化剂

的方法，包括如下步骤：

第一技术方案：

(1) 形成酸溶性第一氧化铝、非酸溶性第二氧化铝、水以及任选的酸的浆液，得到第一浆液，该所述第一浆液的固含量优选为 8~20 重量%，优选的，所述第一浆液中可解离 H^+ 与以氧化铝计的总氧化铝源的摩尔比为 0.05~0.3:1；所述酸溶性第一氧化铝为固体的酸溶性第一氧化铝和/或含铝的胶体；

(2) 向步骤 (1) 得到的第一浆液中加入含改性金属 Mn 的材料，例如锰盐和含锰矿的分散液，搅拌均匀，形成第二浆液；优选的，形成的第二浆液的固含量为 10~20 重量%；

(3) 喷雾干燥，焙烧；

或者，第二技术方案：

(S1) 将含改性金属 Mn 的材料引入到酸溶性第一氧化铝中，形成固含量为 8~30 重量%的浆液，搅拌，得到改性酸溶性氧化铝源；

(S2) 形成所述改性酸溶性氧化铝源、非酸溶性第二氧化铝、水以及任选酸的第三浆液，所述第三浆液的固含量优选为 10~20 重量%；优选的，所述第三浆液中可解离 H^+ 与以氧化铝计的总氧化铝源的摩尔比为 0.05~0.3:1；所述酸溶性第一氧化铝可以是固体的酸溶性第一氧化铝和/或含铝的胶体；

(S3) 将第三浆液喷雾干燥，焙烧。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，

对于第一技术方案：步骤 (1) 中，所述的酸溶性第一氧化铝包括固体的酸溶性氧化铝，所述第一浆液中加入酸进行酸化胶溶，其中，酸中可解离 H^+ 与以氧化铝计的固体的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝总量的摩尔比为 0.05~0.3:1；

对于第二技术方案，步骤 (s1) 中，所述酸溶性第一氧化铝包括固体的酸溶性氧化铝，步骤 (s2) 中所述第三浆液中引入酸进行酸化胶溶，优选的，酸中可解离 H^+ 与以氧化铝计的固体的酸溶性第一氧化铝和非酸溶性第二氧化铝总量的摩尔比为 0.05~0.3:1。

15. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，以氧化铝计，第一技术方案和第二技术方案各自地，所述酸溶性第一氧化铝与非酸溶性第二氧化铝的重量比例为 1.5:1~20:1 或 2:1~10:1。

16. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，还包括引入碱土金属源的步骤，所述碱土金属源可以在步骤（1）中引入和/或步骤（2）中引入，或者，所述碱土金属源在（S1）和/或（S2）中加入；所述的碱土金属源为 Ca、Mg、Ba 和 Sr 的金属盐或/和金属氧化物和/或氢氧化物的一种或多种；所述碱土金属源的引入量使得到的抗金属污染催化剂中碱土金属的含量以氧化物计为 0~20 重量%，例如为 0-10 重量%。

17. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述含锰矿任选进行研磨，以具有 0.005~15 微米，优选 1~10 微米的中位粒径；当使用时，研磨方法包括湿磨、干磨、球磨、砂磨。

10 18. 一种催化裂化催化剂，包括含有催化裂化活性组分的微球颗粒和抗金属污染催化剂，所述的抗金属污染的催化剂为权利要求 10~12 任一项所述的抗金属污染催化剂或根据权利要求 13~17 任一所述的方法得到的抗金属污染催化剂，所述抗金属污染催化剂与含有催化裂化活性组分的微球颗粒的质量比为 5:95~20:80。