

磷铝溶胶、其制备方法及其作为烃油转化催化剂中粘结剂的应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 10 月 31 日提交的、申请号为 202311436432.2、
5 名称为“一种促进重油转化的低碳烯烃助剂及其制备方法、催化剂和烃
油催化转化的方法”的专利申请，2023 年 10 月 31 日提交的、申请号
为 202311435723.X、名称为“一种用于重油裂化的低碳烯烃助剂及其
制备方法、催化剂和应用”的专利申请，以及 2023 年 11 月 1 日提交
的、申请号为 202311435192.4、名称为“一种多产低碳烯烃和轻油的催
10 化组合物及其制备方法和烃油催化转化的方法”的专利申请的优先权，
上述申请的内容均经此引用全文并入本文。

技术领域

本申请涉及一种磷铝溶胶、其制备方法及其作为烃油转化催化剂
15 中粘结剂的应用。本申请还涉及烃油转化催化剂、其制备方法以及使用
所述催化剂的烃油催化转化方法。

背景技术

磷铝溶胶在催化剂、建材、耐火材料、无机涂料等领域得到广泛应
20 用。它不仅是耐火材料中使用较多的一种结合剂，还是无机涂料配方中
重要的组分，而且还可用于硅质、高铝、镁质、碳化硅质和氧化物混凝
土；当其在某些催化裂化催化剂制备中作为基质使用时，不仅可以起到
粘结剂的作用，还可以改善催化剂的反应性能。

在催化转化工艺中，特别是在烃油转化为低沸点烃产品的催化转
25 化工艺中，开发出既能保持高稳定性又能实现高选择性和高目标产物
收率的催化剂是一个极具挑战性的目标。磷铝粘结剂在催化剂中起到
稳定结构、增强机械强度以及可能参与催化反应的作用。含磷铝基质的
分子筛催化剂作为一种潜在的解决方案，其研究和开发对于提升整个
催化转化工艺的效率和经济性具有重要意义。但现有技术中关于稳定
30 且选择性转化烃分子以产生轻质低碳烯烃的含磷铝基质的分子筛催化
剂的信息却非常少，此类催化剂仍难以兼顾高水热稳定性、高活性和选
择性以及高转化率等需求。

CN1070384A 提供了一种含磷铝溶胶的制备方法: 将正磷酸或磷酸二氢铝加入铝溶胶中, 然后经过高温解聚、浓缩等步骤制得含磷铝溶胶。CN1070385A 所提供的制备方法包括: 将金属铝、盐酸(或氯化铝)及正磷酸(或磷酸二氢铝)混合液在一定的条件下进行反应、高温解聚、浓缩而制得含磷铝溶胶。

CN1417296A 提供了一种可用于石油烃类裂化催化剂的不含氯的含磷铝溶胶及其制备方法。该制备方法包括: 将一种能被酸胶溶的氢氧化铝或氧化铝与去阳离子水打浆分散成固含量为 15-35 重量%的浆液, 搅拌下往该浆液中按照 $P/Al = 1.2-6$ 的重量比例加入浓磷酸, 然后升温至 65-95℃, 并在此温度下反应 15-90 分钟, 直到变成透明的胶体。该不含氯的含磷铝溶胶可以与常规的含氯铝溶胶混合使用。

CN102847547B 公开了一种含磷铝化合物的无机粘结剂及其制备方法, 将能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝以及粘土与去阳离子水打浆分散成固含量为 15-45 重量%的浆液, 搅拌下按照 $P/Al = 1-6$ 的重量比往该浆液中加入浓磷酸, 然后在 50-99℃反应 15-90 分钟。

CN115215311A 提供一种磷酸铝溶胶及其制备方法和应用以及催化裂化催化剂及其制备方法, 所述磷酸铝溶胶的胶粒具有外层结构和处于外层之内的内部结构。其制备方法包括(1)使铝源与水混合形成铝源浆液; (2)使步骤(1)得到的铝源浆液与第一磷酸进行第一接触, 得到第二浆液; (3)使步骤(2)得到的第二浆液与第二磷酸进行第二接触, 升温反应。

现有技术提供的制备磷铝溶胶的方法存在成本较高、工艺复杂, 在制备过程中容易因反应条件的波动而导致反应产物固化或沉淀等问题。所得磷铝溶胶的聚合度通常较低, 例如小于 1, 游离态磷酸根含量高, 易于与催化剂中其它氧化铝胶体发生反应, 影响粘结性能, 由此制备的烃油转化催化剂活性不高。

因此, 本领域中存在对于具有高聚合度、高稳定性、适当的胶粒尺寸、以及良好的粘结性的磷铝溶胶, 以及基于该磷铝溶胶的高性能烃油转化催化剂的需求。

30

发明内容

本发明的一个目的是提供一种磷铝溶胶粘结剂及其制备方法。所

述磷铝溶胶具有高聚合度、高稳定性、适当的胶粒尺寸、以及良好的粘
结性。

本发明的另一个目的是提供使用所述磷铝溶胶制备的烃油转化催
化剂以及使用所述催化剂的烃油催化转化方法，以有效提高烃油催化
5 转化方法的目标产物收率，例如低碳烯烃收率和总液收，提高液化石油
气(LPG)中的烯烃度，减少油浆和焦炭，促进柴油转化，和/或减少汽油
损失。

为了实现上述目的，在第一方面，本发明提供了一种磷铝溶胶，所
述磷铝溶胶含有 Al、P 和稳定剂，其 P/Al 重量比为 1.6-6 : 1；所述磷
10 铝溶胶的 ^{31}P 核磁共振波谱中，化学位移为 $-12\pm 2\text{ppm}$ 的共振信号峰面
积为 QP_0^2 ，化学位移为 $0\pm 2\text{ppm}$ 的共振信号峰面积为 QP_0^0 ，
 $\text{QP}_0^2/\text{QP}_0^0=1.5-5$ ，所述磷铝溶胶的平均胶粒尺寸为 10-30nm。

在第二方面，本发明提供了一种制备根据第一方面的磷铝溶胶的
方法，包括：

15 1)在温度为 50°C - 95°C 的搅拌条件下，将铝盐源、去阳离子水、稳
定剂混合打浆，得到氧化铝前驱体溶液，

2)在温度为 25°C - 70°C 的搅拌条件下，向所述氧化铝前驱体溶液
中以 1.6-6 : 1 的 P/Al 重量比加入磷酸盐进行反应，得到磷铝溶胶。

在第三方面，本发明提供了一种烃油转化催化剂，所述催化剂含有
20 分子筛、磷铝粘结剂、不同于所述磷铝粘结剂的其它无机粘结剂、任
选的金属组分、任选的中大孔无机氧化物材料和任选的粘土，其中所述
磷铝粘结剂来自于根据第一方面的磷铝溶胶或通过根据第二方面的方法
制备的磷铝溶胶。

在第四方面，本发明提供了一种制备根据第三方面的烃油转化催
25 化剂的方法，包括：

a)将所述分子筛、所述其它无机粘结剂、所述任选的金属组分的金
属源、所述任选的中大孔无机氧化物材料、所述任选的粘土和水混合打
浆，控制浆液 pH 值大于 2.5，得到第一浆料；

b)将所述第一浆料与所述磷铝溶胶混合后得到第二浆料，进行喷雾
30 干燥和焙烧，得到所述催化剂。

在第五方面，本发明提供了一种催化剂组合物，所述催化剂组合物
含有助催化剂和任选的主催化剂，所述助催化剂为根据第三方面的烃

油转化催化剂，所述任选的主催化剂优选为催化裂化催化剂。

在第六方面，本发明提供了一种烃油催化转化方法，包括使烃油与根据第三方面的烃油转化催化剂或根据第五方面的催化剂组合物接触进行反应。

- 5 本发明提供的磷铝溶胶相比于现有技术的磷铝溶胶，在同样的磷铝比下，具有更高的 QP_0^2/QP_0^0 ，聚合度更高。本发明提供的磷铝溶胶在具有较高聚合度的同时还具有适当的胶粒尺寸和集中的尺寸分布，以及高稳定性和良好的粘结性。

- 10 本发明提供的磷铝溶胶，在高温下可发生聚合生成高熔点、高粘结性的物质，可以改善材料的强度、耐高温性能和/或耐磨损性。所述磷铝溶胶可以用作制备催化剂的粘结剂、耐火材料的粘结剂、或涂料的添加剂。例如，本发明提供的磷铝溶胶，由于具有适当的胶粒尺寸和较高的聚合度，在用于制备含分子筛的催化剂例如 FCC 催化剂时，可以减少对分子筛孔道堵塞，提高催化剂的水热稳定性、催化性能和机械强度，
15 例如改善 FCC 催化剂的耐磨损性(磨损强度)，提高裂化活性、反应物转化率和/或目标产物选择性，例如在某些情况下可以改善汽油、丙烯和/或丁烯选择性。

- 本发明提供的磷铝溶胶、其制备方法及其作为烃油转化催化剂中粘结剂的应用具有如下至少一个优点，优选情况下具有其中的多个或
20 全部优点：

1、磷铝溶胶的制备原料采用低成本的铝盐和磷酸盐，由此可以降低生产成本。

2、通过采用特定的制备方法缩短了合成时间。

- 3、通过采用特定的制备原料以及筛选制备程序和反应条件提高了
25 磷铝溶胶的稳定性，避免发生沉淀、固化或分层，由此延长磷铝溶胶的储存时间和使用寿命。

- 4、所得的磷铝溶胶在同样的磷铝比下具有更高的 QP_0^2/QP_0^0 ，游离态磷酸根相对较少，高聚态磷酸根相对较多，可以减少磷铝溶胶与其它粘结剂的反应，同时可以减少对分子筛中非骨架 Al 和骨架 Al 的破坏
30 作用，有利于提高分子筛的活性以及水热稳定性。

5、所得的磷铝溶胶具有适当且均匀的胶粒尺寸，丰富的表面羟基，以及较高的聚集度和较高的基质活性，更有利于与分子筛的匹配，减少

对分子筛孔道堵塞，在 FCC 催化剂中提高低碳烯烃选择性。

6、所得的磷铝溶胶具有良好的粘结性，用于催化剂制备，可以改善催化剂的机械强度。

7、所得的磷铝溶胶与分子筛以及催化剂中的其它基质材料具有协同作用，能够有效地提高低碳烯烃的收率，提高 LPG 中的烯烃度，促进重油转化，减少焦炭和油浆，和/或提高汽油和 LPG 的收率。

本申请的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

10 附图说明

附图是用来提供对本申请的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本申请的限制。在附图中：

图 1 是实施例 1 和对比例 1 得到的磷铝溶胶的 ³¹P 核磁共振谱图。
15 图 2 是实施例 1 得到的磷铝溶胶的透射电镜图像。

具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于
20 限制本申请。

在本文中所披露的任何具体数值(包括数值范围的端点)都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值±5%范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各
25 具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

30 在本申请中，术语“弱酸性有机酸”是指在水溶液中只能部分电离出氢离子，从而表现出较弱酸性的有机化合物，例如具有一个或多个，优选 1-3 个羧基(-COOH)官能团的有机酸。

本申请中,除了明确说明的内容之外,未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且,本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其它实施方式自由结合,由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分,而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容,除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献,包括但不限于教科书和期刊文章等,均通过引用方式全文并入本文。

磷铝溶胶

10 如上所述,在第一方面,本发明提供了一种磷铝溶胶,所述磷铝溶胶含有 Al、P 和稳定剂,其 P/Al 重量比为 1.6-6:1, $QP_0^2/QP_0^0=1.5-5$,所述磷铝溶胶的平均胶粒尺寸为 10-30nm。

根据本发明的磷铝溶胶的 P/Al 重量比(以元素计)为 1.6-6:1,例如 1.6-5.8:1,例如 1.7-5.6:1。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶的 P/Al 重量比(以元素计)可以为 1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2:1、2.1:1、2.2:1、2.3:1、2.4:1、2.5:1、2.6:1、2.7:1、2.8:1、2.9:1、3:1、3.1:1、3.2:1、3.3:1、3.4:1、3.5:1、3.6:1、3.7:1、3.8:1、3.9:1、4:1、4.1:1、4.2:1、4.3:1、4.4:1、4.5:1、4.6:1、4.7:1、4.8:1、4.9:1、5:1、5.1:1、5.2:1、5.3:1、5.4:1、5.5:1、5.6:1、5.7:1、5.8:1、5.9:1、6:1、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

根据本发明的磷铝溶胶的 $QP_0^2/QP_0^0=1.5-5$,例如 1.5-4,例如 1.5-3.3。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶的 QP_0^2/QP_0^0 可以为 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5、或者在由任何两个上述值组成的范围内。所述磷铝溶胶的 ^{31}P 核磁共振波谱中,化学位移为 $-12\pm 2\text{ppm}$ 的共振信号峰面积定义为 QP_0^2 ,化学位移为 $0\pm 2\text{ppm}$ 的共振信号峰面积定义为 QP_0^0 。在同样的磷铝比下, QP_0^2/QP_0^0 更高表明其聚合度更高。更高的聚合度表示游离态磷酸根相对较少,高聚态磷酸根相对较多,可以减少磷铝溶胶中的游离态磷酸根与其它粘结剂的反应,同时可以减少对分子筛中非骨架 Al 和骨架 Al 的破坏作用,有利于提高分子筛的活性以及水热稳定性。

优选地,根据本发明的磷铝溶胶可以含有以 Al_2O_3 计 3-15 重量%,例如 3-12 重量%的 Al。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶可以含有以 Al_2O_3 计 3 重量%、4 重量%、5 重量%、6 重量%、7 重量%、8 重量%、9 重量%、10 重量%、11 重量%、12 重量%、13 重量%、14 重量%、15 重量%、或由任何两个上述值组成的范围的 Al。

优选地,根据本发明的磷铝溶胶可以含有以 P_2O_5 计 15-40 重量%,例如 15-35 重量%的 P。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶可以含有以 P_2O_5 计 15 重量%、16 重量%、17 重量%、18 重量%、19 重量%、20 重量%、21 重量%、22 重量%、23 重量%、24 重量%、25 重量%、26 重量%、27 重量%、28 重量%、29 重量%、30 重量%、31 重量%、32 重量%、33 重量%、34 重量%、35 重量%、36 重量%、37 重量%、38 重量%、39 重量%、40 重量%、或由任何两个上述值组成的范围的 P。

优选地,根据本发明的磷铝溶胶可以含有 0.1-10 重量%,例如 0.5-5 重量%、2-4 重量%的稳定剂。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶可以含有 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.5 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.9 重量%、1.0 重量%、1.5 重量%、2 重量%、2.5 重量%、3 重量%、3.5 重量%、4 重量%、4.5 重量%、5 重量%、5.5 重量%、6 重量%、6.5 重量%、7 重量%、7.5 重量%、8 重量%、8.5 重量%、9 重量%、9.5 重量%、10 重量%、或由任何两个上述值组成的范围的稳定剂。

优选地,所述稳定剂可以是弱酸性有机酸,例如所述稳定剂可以选自乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的至少一种,所述稳定剂优选为草酸、醋酸、柠檬酸、或其组合。

优选地,根据本发明的磷铝溶胶的 pH 值可以为 0.5-2.5,例如 0.8-1.9。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶的 pH 值可以为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

优选地,根据本发明的磷铝溶胶的固含量可以为 15-50 重量%,优选 20 重量%-45 重量%。在一些实施方案中,所述磷铝溶胶的固含量可以为 15 重量%、16 重量%、17 重量%、18 重量%、19 重量%、20 重量%、21 重量%、22 重量%、23 重量%、24 重量%、25 重量%、26 重量%

%、27 重量%、28 重量%、29 重量%、30 重量%、31 重量%、32 重量%、33 重量%、34 重量%、35 重量%、36 重量%、37 重量%、38 重量%、39 重量%、40 重量%、41 重量%、42 重量%、43 重量%、44 重量%、45 重量%、46 重量%、47 重量%、48 重量%、49 重量%、50 重量%、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

优选地，根据本发明的磷铝溶胶的动力粘度可以为 10-50cP。在一些实施方案中，所述磷铝溶胶的动力粘度可以为 10cP、11cP、12cP、13cP、14cP、15cP、16cP、17cP、18cP、19cP、20cP、21cP、22cP、23cP、24cP、25cP、26cP、27cP、28cP、29cP、30cP、31cP、32cP、33cP、34cP、35cP、36cP、37cP、38cP、39cP、40cP、41cP、42cP、43cP、44cP、45cP、46cP、47cP、48cP、49cP、50cP、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

根据本发明的磷铝溶胶的平均胶粒尺寸(也称胶粒粒度)为 10-30nm，例如 15-28nm。优选地，根据本发明的磷铝溶胶的胶粒尺寸主要集中在 10-30nm 之间，胶粒尺寸聚集度大于 85%，例如为 85-95%。所述磷铝溶胶的胶粒尺寸主要集中在 10-30nm 之间，是指磷铝溶胶的胶粒尺寸在 10-30nm 之间的聚集度 > 85%。所述聚集度是指胶粒尺寸在 10-30nm 之间的胶粒的个数占总胶粒个数的比例；所述胶粒尺寸(也称胶粒粒度)通过透射电镜测量，为胶粒的投影最大尺寸，胶粒的平均尺寸为胶粒尺寸的算术平均值。根据本发明的磷铝溶胶具有适当且均匀的胶粒尺寸，更有利于与分子筛的匹配，减少对分子筛孔道堵塞，提高催化剂的选择性。

根据本发明的磷铝溶胶含有平衡量的水，优选水的含量为 10-30 重量%。

根据本发明的磷铝溶胶含有来自磷酸盐的阳离子例如铵离子，所述来自磷酸盐的阳离子的含量例如为 5-15 重量%。

根据本发明的磷铝溶胶含有来自铝盐源的无机酸根，所述无机酸根例如为硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多种，所述无机酸根含量例如为 10-50 重量%。

优选地，根据本发明的磷铝溶胶中稳定剂的有机酸根与 Al 的摩尔比为 0.05-0.5:1。在一些实施方案中，所述磷铝溶胶中稳定剂的有机酸根与 Al 的摩尔比可以为 0.05:1、0.06:1、0.07:1、0.08:1、0.09:1、

0.1 : 1、0.15 : 1、0.2 : 1、0.25 : 1、0.3 : 1、0.35 : 1、0.4 : 1、0.45 : 1、0.5 : 1、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

根据本发明的磷铝溶胶相比于现有技术的磷铝溶胶,在同样的磷铝比下,具有更高的聚合度。另外,根据本发明的磷铝溶胶还具有适当的胶粒尺寸和集中的尺寸分布,以及高稳定性和良好的粘结性。根据本发明的磷铝溶胶在高温下可发生聚合生成高熔点、高粘结性的物质,可以改善材料的强度、耐高温性能和/或耐磨损性。所述磷铝溶胶可以用作制备催化剂的粘结剂、耐火材料的粘结剂、或涂料的添加剂。例如,根据本发明的磷铝溶胶,由于具有适当的胶粒尺寸和较高的聚合度,在用于制备含分子筛的催化剂例如 FCC 催化剂时,可以减少对分子筛孔道堵塞,提高催化剂的水热稳定性、催化性能和机械强度,例如改善 FCC 催化剂的耐磨损性(磨损强度),提高裂化活性、反应物转化率和/或目标产物选择性,例如在某些情况下可以改善汽油、丙烯和/或丁烯选择性。

磷铝溶胶的制备方法

在第二方面,本发明还提供了一种制备根据第一方面的磷铝溶胶的方法,包括:

1)在温度为 50℃-95℃的搅拌条件下,将铝盐源、去阳离子水、稳定剂混合打浆,得到氧化铝前驱体溶液,

2)在温度为 25℃-70℃的搅拌条件下,向所述氧化铝前驱体溶液中以 1.6-6 : 1 的 P/Al 重量比加入磷酸盐进行反应,得到磷铝溶胶。

优选地,步骤 1)的温度为 60℃-90℃;步骤 2)的温度为 30-55℃。

优选地,所述铝盐源可以是硝酸铝、硫酸铝、氯化铝中的一种或多种。

优选地,所述磷酸盐可以是磷酸氢二胺和/或磷酸二氢铵。可以通过加入磷酸盐溶液的方式加入所述磷酸盐或通过加入磷酸盐固体的方式加入所述磷酸盐。

优选地,所述稳定剂可以是弱酸性有机酸,例如所述稳定剂可以选自乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的至少一种,所述稳定剂优选为草酸、醋酸、柠檬酸、或其组合。

在步骤 1)中,所述去阳离子水也称为脱阳离子水或酸性水,为本领域技术人员所熟知。所述去阳离子水的 pH 值优选为 2.8-3.2,氧化钠

含量优选为 < 5ppm。

优选地，在步骤 1) 中，所述铝盐源、去阳离子水和稳定剂用量的重量比为 100 : (50-800) : (5-40)，优选为 100 : (100-750) : (6-35)，所述铝盐以氧化铝计；

5 步骤 2) 中，所述氧化铝前驱体溶液与所述磷酸盐用量的重量比为 100 : (50-200)，优选为 100 : (60-150)，所述磷酸盐以氧化磷计。

优选地，所述氧化铝前驱体溶液的 pH 值可以为 0.5-3.0，例如 0.6-2，例如 0.7-1.5。在一些实施方案中，所述氧化铝前驱体溶液的 pH 值可以为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、
10 1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

优选地，所述氧化铝前驱体溶液的固含量可以为 5-40 重量%。在一些实施方案中，所述氧化铝前驱体溶液的固含量可以为 5 重量%、6 重量%、7 重量%、8 重量%、9 重量%、10 重量%、11 重量%、12 重量%、13 重量%、14 重量%、15 重量%、16 重量%、17 重量%、18 重量%、19 重量%、20 重量%、21 重量%、22 重量%、23 重量%、24 重量%、25 重量%、26 重量%、27 重量%、28 重量%、29 重量%、30 重量%、31 重量%、32 重量%、33 重量%、34 重量%、35 重量%、36 重量%、37 重量%、38 重量%、39 重量%、40 重量%、或者在由任何两个
20 上述值组成的范围内。

优选地，在步骤 1) 中，打浆时间为 5 分钟以上，例如 10-50 分钟；在步骤 2) 中，反应时间为 10-60 分钟。

优选地，步骤 2) 的温度可以比步骤 1) 的温度低 10-50℃，例如低 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、或者在由任何两个上述值组成的范围内。在一些实施方案中，步骤 2) 可以在保温或控温条件下进行。在另一些实施方案中，步骤 2) 可以在非加热的缓慢降温条件下进行。

优选地，所述制备磷铝溶胶的方法可以包括：

1) 在温度为 50℃-95℃，例如 60-80℃ 的搅拌条件下，将铝盐源、去阳离子水、稳定剂混合打浆，得到固含量为 5-40 重量% 的氧化铝前驱体溶液，打浆时间为 10-50 分钟以使铝盐源水解，然后停止加热；
30

2) 在温度为 25℃-70℃，例如 35-55℃ 的搅拌条件下，向上述氧化

铝前驱体溶液中以 1.6-6 : 1 的 P/Al 重量比加入磷酸盐, 缓慢反应 10-60 分钟直到变成透明的胶体。

通过采用根据本发明的特定制备方法缩短了磷铝溶胶的合成时间, 降低了磷铝溶胶的制备成本, 提高了磷铝溶胶的稳定性, 避免发生沉淀、
5 固化或分层, 由此延长磷铝溶胶的储存时间和使用寿命, 使得能够获得具有适当的胶粒尺寸、高聚合度、高稳定性、以及良好粘结性的磷铝溶胶。

烃油转化催化剂

在第三方面, 本发明还提供了一种烃油转化催化剂, 所述催化剂含有分子筛、磷铝粘结剂、不同于所述磷铝粘结剂的其它无机粘结剂、任
10 选的金属组分、任选的中大孔无机氧化物材料和任选的粘土, 其中所述磷铝粘结剂是根据第一方面的磷铝溶胶或通过根据第二方面的方法制备的磷铝溶胶或来自于根据第一方面的磷铝溶胶或通过根据第二方面的方法制备的磷铝溶胶。

15 优选地, 所述分子筛可以选自 MFI 分子筛、BEA 分子筛、或其组合。

根据本发明, 所述其它无机粘结剂可以为本领域技术人员在制备催化剂所常规使用的。优选地, 所述其它无机粘结剂可以选自拟薄水铝石、酸化铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和硅溶胶中的一种或多种。

20 根据本发明, 所述粘土可以为本领域技术人员在制备催化剂所常规使用的。优选地, 所述粘土可以选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托土、蒙脱土和硅藻土中的一种或多种。

第三方面的第一实施方案

在第三方面的第一实施方案中, 所述催化剂含有分子筛、磷铝粘结
25 剂、其它无机粘结剂、金属组分和任选的粘土。

优选地, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述分子筛的含量为 25-75 重量%, 所述金属组分的含量为以金属氧化物计 0.5-8 重量%, 所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 3-40 重量%, 所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 1-25 重量%, 所述粘土的含量为 0-30 重量%。

30 更优选地, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述分子筛的含量为 30-65 重量%, 所述金属组分的含量为以金属氧化物计 0.8-6 重量%, 所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 8-32 重量%, 所述其它无机粘结剂

的含量为以氧化物计 2-20 重量%，所述粘土的含量为 1-25 重量%。

进一步优选地，以所述催化剂的干基重量为基准，所述分子筛的含量为 40-60 重量%，所述金属组分的含量为以金属氧化物计 1-5.5 重量%，所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 20-30 重量%，所述其它无机
5 粘结剂的含量为以氧化物计 10-18 重量%，所述粘土的含量为 5-10 重量%。

具有上述组成的催化剂具有更优的催化性能，可以进一步提高低碳烯烃的收率，促进重油的转化，和/或减少焦炭和油浆。

优选地，所述催化剂的 BJH 法测定的孔体积大于 0.12 mL/g，例如
10 0.12-0.14mL/g，更优选大于 0.122mL/g。

优选地，所述金属组分中的金属选自第VIII族金属中的至少一种，优选为 Fe、Co 和 Ni 中的一种或多种。

优选地，所述分子筛含有 MFI 分子筛和 BEA 分子筛，所述分子筛含有第一磷组分，所述磷铝粘结剂含有第二磷组分，所述催化剂中所述
15 第一磷组分和所述第二磷组分的总含量以 P_2O_5 计为 10-35 重量%，例如 15-25 重量%。

优选地，所述 MFI 分子筛和所述 BEA 分子筛各自独立地选自氢型分子筛、含磷分子筛以及含磷和过渡金属分子筛中的一种或几种。在一种优选实施方式中，MFI 分子筛和 BEA 分子筛中的至少一种含有磷；
20 优选地，所述 MFI 分子筛和所述 BEA 分子筛各自独立地为含磷和过渡金属的分子筛，即所述 MFI 分子筛可以同时含磷和过渡金属，所述 BEA 分子筛可以同时含磷和过渡金属。所述 MFI 分子筛和/或 BEA 分子筛可以含有改性金属，其中所含的改性金属不计入所述金属组分中，而视为所述分子筛组分的一部分。优选地，分子筛中所含的改性金属和所述
25 金属组分的总含量为 0.5-8 重量%。

优选地，所述 MFI 分子筛为多级孔 ZSM-5 分子筛，所述多级孔 ZSM-5 分子筛的硅铝比为 20-70，BJH 法测定的孔体积大于 0.25mL/g，孔径为 2-50nm 孔的孔体积占总孔体积的比例为 40-70%；孔径为 2-20nm 的孔的孔体积占总中孔体积的比例为 85%以上，微孔容积大于 0.1cc/g。

30 优选地，所述 BEA 分子筛为 β 分子筛，所述 β 分子筛的微孔比表面积为 450-500m²/g，所述 β 分子筛的中孔体积占总孔体积的比例为 35-60 体积%；所述分子筛的强酸酸量占总酸量的比例为 25-55%，B 酸酸

量与 L 酸酸量之比为 35-75。

根据本发明, BJH 法测定的孔体积、总孔体积以及微孔容积按照 RIPP 151-90 方法来测量(参见石油化工分析方法, 氮吸附容量法测定催化剂的孔体积及孔径分布, 《石油化工分析方法》(RIPP 实验方法), 杨翠定等编辑, 科学出版社, 1990 年)。

优选地, 所述 BEA 分子筛和 MFI 分子筛的重量比为(0.01-100): 1, 优选为(0.1-30): 1, 进一步优选为(0.25-6): 1。当分子筛采用上述比例的 BEA 分子筛和 MFI 分子筛时, 可以进一步提高催化剂对液化气中丙烯及丁烯的含量, 提高 LPG 中的烯烃度, 促进柴油裂化、和/或减少汽油损失, 从而降低柴油和油浆的收率, 提高汽油和 LPG 的收率。

第三方面的第二实施方案

在第三方面的第二实施方案中, 所述催化剂含有分子筛、磷铝粘结剂、其它无机粘结剂、中大孔无机氧化物材料和任选的粘土, 其中所述中大孔无机氧化物材料优选为大孔氧化铝材料, 所述分子筛优选为 MFI 分子筛。

优选地, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述 MFI 分子筛的含量为 10-75 重量%, 所述大孔氧化铝材料的含量为 1-30 重量%, 所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 3-35 重量%, 所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 1-20 重量%, 所述粘土的含量为 0-60 重量%。

更优选地, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述 MFI 分子筛的含量为 15-65 重量%, 所述大孔氧化铝材料的含量为 2-25 重量%, 所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 8-32 重量%, 所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 2-20 重量%, 所述粘土的含量为 1-25 重量%。

进一步优选地, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述 MFI 分子筛的含量为 20-60 重量%, 所述大孔氧化铝材料的含量为 2-20 重量%, 所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 20-30 重量%, 所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 10-18 重量%, 所述粘土的含量为 5-10 重量%。

具有上述组成的催化剂具有更优的催化性能, 可以进一步提高低碳烯烃的收率, 促进重油的转化, 减少焦炭和油浆。

优选地, 所述 MFI 分子筛选自氢型 MFI 分子筛、含磷 MFI 分子筛和含过渡金属 MFI 分子筛中的一种或多种。

优选地, 所述大孔氧化铝材料具有双峰孔分布结构, 孔径为 2-10nm

孔的孔体积占总孔孔体积的 20-40%，孔径为 10-100nm 孔的孔体积占总孔孔体积的 60-80%。所述大孔氧化铝材料具有双峰结构是指大孔氧化铝材料的氮吸附容量法测得的孔分布谱图具有两个明显的谱峰。

大孔氧化铝材料具有双峰结构的大孔分布,有利于重油大分子的扩散以及反应物分子的扩散,促进重油预裂化,减少生焦。磷铝粘结剂与大孔氧化铝材料、MFI 分子筛具有协同作用,能够有效地提高低碳烯烃(如丙烯)的收率,以及液化气中的低碳烯烃(如丙烯)含量,促进重油转化,和/或减少焦炭和油浆。

第三方面的第三实施方案

10 在第三方面的第三实施方案中,所述催化剂含有分子筛、磷铝粘结剂、其它无机粘结剂、中大孔无机氧化物材料和任选的粘土,其中所述中大孔无机氧化物材料优选为多孔硅铝复合材料,所述分子筛优选为 MFI 分子筛。

15 优选地,以所述催化剂的干基重量为基准,所述 MFI 分子筛的含量为 10-75 重量%,所述多孔硅铝复合材料的含量为 1-30 重量%,所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 3-35 重量%,所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 1-20 重量%,所述粘土的含量为 0-60 重量%。

更优选地,以所述催化剂的干基重量为基准,所述 MFI 分子筛的含量为 15-65 重量%,所述多孔硅铝复合材料的含量为 2-25 重量%,所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 8-32 重量%,所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 2-20 重量%,所述粘土的含量为 1-25 重量%。

20 进一步优选地,以所述催化剂的干基重量为基准,所述 MFI 分子筛的含量为 20-60 重量%,所述多孔硅铝复合材料的含量为 2-20 重量%,所述磷铝粘结剂的含量为以氧化物计 10-30 重量%,所述其它无机粘结剂的含量为以氧化物计 10-18 重量%,所述粘土的含量为 5-10 重量%。

优选地,所述 MFI 分子筛选自氢型 MFI 分子筛、含磷 MFI 分子筛和含过渡金属 MFI 分子筛中的一种或多种。

30 优选地,所述多孔硅铝复合材料具有 $(0.01-1)\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (2-5)\text{SiO}_2$ 的质量组成,比表面积为 $300-600\text{m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.15-0.4\text{mL/g}$,孔径为 2-50nm 的中大孔体积占总孔体积的 20-40%。

优选地,所述多孔硅铝复合材料由高岭土经水热晶化得到。在一个

具体实施方案中，所述多孔硅铝复合材料采用包括如下步骤的方法制备得到：

a)将经焙烧高岭土得到的偏高岭土在 80-95°C下采用无机酸处理，得到第一混合物；

5 b)将所述第一混合物、硅酸钠、导向剂和碱溶液混合，得到第二混合物；其中，所述第二混合物具有重量比为(0.1-5)Na₂O: Al₂O₃: (2-10)SiO₂: (5-100)H₂O 的组成；

c)将所述第二混合物进行水热晶化处理后，取出固体产物过滤洗涤，得到所述含多孔硅铝复合材料。

10 优选地，在步骤 a)中，所述无机酸与所述偏高岭土用量的重量比为(0.01-0.1): 1，其中，所述无机酸以 H⁺计，所述偏高岭土以干基重量计；

所述导向剂与偏高岭土用量的重量比为(0.01-1.0): 1，所述导向剂以氧化物干基计。

15 优选地，在步骤 b)中，碱溶液可以为氢氧化钠溶液、氨水、氢氧化钾、氢氧化镁和碳酸钠中的一种或几种。

本发明对步骤 c)中取出固体的方式不做具体限制，例如可以为抽滤、离心分离、过滤等方法。在一个优选的具体实施方案中，将步骤 c)中的固体产物取出后进行水洗和干燥。根据本发明，水热晶化处理为本领域的技术人员所熟知的。在一个优选的具体实施方案中，所述水热晶化处理的条件包括：温度为 90-98°C，时间为 4-32h，水热晶化处理可以在系统自生压力下进行也可以在外加压力下进行，优选在系统自生压力下进行。

根据本发明，在步骤 a)中，将高岭土在 700-900°C焙烧 1-3h，得到所述偏高岭土。在一个具体实施方案中，步骤 a)中，所述无机酸与所述偏高岭土用量的重量比为(0.01-0.1): 1，其中，所述无机酸以 H⁺计，所述偏高岭土以干基重量计；所述导向剂与偏高岭土用量的重量比为(0.01-1.0): 1，所述导向剂以氧化物干基计。根据本发明，无机酸可以包括但不限于盐酸、硫酸硝酸等。导向剂为本领域的技术人员所熟知的 NaY 分子筛合成导向剂。在一个具体实施方案中，所述的导向剂的摩尔组成为：(10-17)SiO₂: (0.7-1.3)Al₂O₃: (11-18)Na₂O: (200-350)H₂O。所述的导向剂可按照常规的方法合成，例如按照 USP3574538，USP3639099，USP3671191，USP4166099，EUP0435625 的制备方法合

成。

多孔硅铝复合材料一方面有丰富的中孔可以提高原料分子以及反应物的扩散,另一方面可以提高基质的活性,有利于重油分子的裂化,提高汽油烯烃作为丙烯前驱体。该磷铝粘结剂与多孔硅铝复合材料、
5 MFI 分子筛协同作用,使得催化剂能够增加催化裂化液化气以及丙烯的收率,且汽油与液化气的总收率高,焦炭收率更低,总液收和转化率高,显著地提高重油裂化能力以及丙烯选择选择性。

烃油转化催化剂的制备方法

在第四方面,本发明还提供了一种制备根据第三方面的烃油转化催
10 化剂的方法,所述方法包括:

a)将所述分子筛、所述其它无机粘结剂、所述任选的金属组分的金属源、所述任选的中大孔无机氧化物材料、所述任选的粘土和水混合打浆,控制浆液 pH 值大于 2.5,得到第一浆料;

b)将所述第一浆料与所述磷铝粘结剂混合后得到第二浆料,进行喷
15 雾干燥和焙烧,得到所述催化剂。

优选地,在步骤 a)中,先将所述分子筛、所述任选的中大孔无机氧化物材料、所述任选的粘土和水混合打浆后,再将所述其它无机粘结剂加入得到的混合物中进行混合打浆,得到所述第一浆料,有利于进一步改善催化剂的催化性能和机械强度。

20 优选地,在步骤 a)中,控制浆液 pH 值大于 2.5,优选大于 2.5 且小于 5。在一些实施方案中,控制浆液 pH 值为 2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

优选地,所述金属源为铁盐、钴盐和镍盐中的一种或多种,优选为
25 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

根据本发明,喷雾干燥为本领域技术人员所熟知的技术手段,具体方法在此不再赘述。优选地,喷雾干燥的入口温度可以为 300-700℃,出口温度可以为 80-200℃。

优选地,焙烧的温度为 400-700℃,优选为 450-600℃,焙烧的时间
30 为 0.5-100 小时,优选为 0.5-10 小时。

催化剂组合物及其应用

在第五方面,本发明提供了一种催化剂组合物,所述催化剂组合物

含有助催化剂和任选的主催化剂，所述助催化剂为根据第三方面的烃油转化催化剂。

根据本发明，所述主催化剂可以为本领域技术人员在烃油催化转化工艺中所常规使用的。优选地，所述主催化剂为催化裂化催化剂。

- 5 优选地，所述主催化剂与所述助催化剂的重量比为 100:15-100:2。在一些实施方案中，所述主催化剂与所述助催化剂的重量比可以为 100:15、100:14、100:13、100:12、100:11、100:10、100:9、100:8、100:7、100:6、100:5、100:4、100:3、100:2、或者在由任何两个上述值组成的范围内。

- 10 本发明还提供了根据第三方面的烃油转化催化剂或根据第五方面的催化剂组合物在烃油催化转化反应中的应用。

在第六方面，本发明提供了一种烃油催化转化方法，包括使烃油与根据第三方面的烃油转化催化剂或根据第五方面的催化剂组合物接触进行反应。

- 15 优选地，所述反应的条件包括：温度为 300-700℃，优选 400-600℃，更优选 400-550℃；和/或重时空速为 4-120 小时⁻¹，优选 4-80 小时⁻¹，更优选 8-16 小时⁻¹；和/或剂油重量比为 1-20，优选 2-10，更优选 4-8。

根据本发明，所述烃油可以包括但不限于蜡油、渣油和回炼油。

- 20 根据本发明的烃油催化转化方法可采用现有的各种催化裂化反应器进行，如固定床反应器、流化床反应器、提升管反应器、多反应区反应器等。

- 25 本发明提供的烃油催化转化方法，通过采用根据本发明的具有改进的水热稳定性、催化性能和机械强度的催化剂或催化剂组合物，能够提高反应物转化率和目标产物选择性，例如在某些情况下可以改善汽油、丙烯和/或丁烯选择性，促进重油转化，减少焦炭和油浆。

为了便于理解本发明，本发明列举实施例如下，但所述实施例仅用于帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

30 实施例

下面通过具体实施例对本申请做进一步说明，但并不构成对本申请的限制。

在以下实施例和对比例中，所用的原料如下：

拟薄水铝石：山东铝业公司，固含量为60重量%；

浓磷酸：北京化工厂，化学纯，85重量%；

去阳离子水(酸性水)：pH 2.8-3.2，氧化钠含量<5ppm(质量)；

5 高岭土：中国高岭土公司生产的催化剂专用高岭土，石英砂<3.5重量%， Al_2O_3 44.0重量%， Fe_2O_3 0.56重量%， Na_2O 1.5重量%，固含量80重量%；

无水硫酸铝：国药集团，分析纯，含量99%；

九水硝酸铝：国药集团，分析纯，含量99%；

10 磷酸二氢铵：国药集团，分析纯，含量99%；

磷酸氢二胺：国药集团，分析纯，含量99%；

草酸：国药集团，分析纯，含量99%；

盐酸：国药集团/北京化工厂，分析纯，浓度为36-38重量%；

铝溶胶：中石化催化剂齐鲁分公司， Al_2O_3 含量为21.5重量%；

15 高岭土：苏州高岭土公司，固含量为78重量%。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：西陇科学股份有限公司，化学纯，纯度99%。

MPZ分子筛：中石化催化剂齐鲁分公司， P_2O_5 含量为7.25重量%， Fe_2O_3 含量为1.95重量%，结晶度为72%。

20 含磷 β 分子筛：将H- β 分子筛用浓度为0.2mol/L的磷酸二氢铵溶液按照饱和浸渍的方法，搅拌浸渍两小时，120℃干燥10小时，500℃焙烧3小时，制得磷改性的 β 分子筛P- β ，其中 P_2O_5 的含量为6.23重量%，结晶度为78%。

25 大孔氧化铝材料：山东铝业公司，固含量为80重量%，孔径为2-10nm孔的孔体积占总孔孔体积的20-40%，孔径为10-100nm孔的孔体积占总孔孔体积的60-80%。

硅酸钠溶液：20.65重量%的 SiO_2 ，5.25重量%的 Na_2O ，工业级。

催化裂化催化剂SLA-1：中石化催化剂齐鲁分公司。

催化裂化催化剂SLA-2：中石化催化剂齐鲁分公司。

在以下实施例和对比例中，除非另有说明，否则百分比和份数均按重量计。

30

测试方法：

基质活性和微反活性测量方法采用Q/SH 3360 211—2007，基质强

度测量方法采用 Q/SH 3360 208—2006。

在各实施例和对比例中,³¹P NMR 采用 BrukerAvanceIII500MHz 核磁共振仪进行测试,在 202.474 MHz 的共振频率下测定,定标化合物为 H₃PO₄。共振峰谱图进行分峰拟合后采用积分法计算各峰面积。每个化学位移对应一种磷的化学环境,用 QP_mⁿ 来表达,m 表示 Al-O-P 的数目,n 表示 P-O-P 的数目,具体如下:

0±2 ppm: QP₀⁰表示1个磷氧四面体[PO₄]或正磷酸分子;

-7±2 ppm: QP₀¹表示P周围连接1个磷氧羟基, P-O-P;

-12±2 ppm: QP₀²表示P周围连接2个磷氧羟基, P-O-P-O-P;

10 -17±2 ppm: QP₁¹表示1个Al-O-P-O-P。

磷铝溶胶的胶粒尺寸采用美国 FEI 公司的 FEI Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜(TEM)测量。试验条件:仪器的加速电压为 200 kV,点分辨率 0.24 nm。

在 TEM 图像上随机选取 100 个磷铝溶胶胶粒测量其投影最大尺寸作为胶粒尺寸,计算算术平均值为平均胶粒尺寸,胶粒尺寸在 10-30nm 之间的胶粒个数占总胶粒个数的比例为聚集度。

磷铝溶胶中的组分含量通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析和计算得到。催化剂中的组分含量,如氧化物含量,通过 X 射线荧光法测定(参见《石油化工分析方法》,杨翠定等编辑,科学出版社,1990 年)。

磷铝溶胶的动力粘度采用 SYD-265B 石油产品运动粘度计根据 GB/T 265《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》进行测量。

所制备的催化剂在用于催化裂化反应性能评价时,采用 ACE 装置进行评价。

25 本发明所述的 RIPP 标准方法具体可参见《石油化工分析方法》(RIPP 实验方法),杨翠定等编辑,科学出版社,1990 年。

氮气吸附法(GB/T5816-1995)测定比表面积和孔体积:氮气吸附法(RIPP 151-90,“氮吸附容量法测定催化剂的孔体积及孔径分布”,参见《石油化工分析方法》(RIPP 实验方法),杨翠定等编辑,科学出版社,1990 年)测定中大于 2nm 的孔定义为中大孔,中大孔率的计算公式为

30 $(V_{\text{总孔}} - V_{\text{微孔}}) / V_{\text{总孔}} \times 100\%$ 。

实施例 1-4 和对比例 1-3 为磷铝溶胶的制备例。

磷铝溶胶实施例 1

将 0.56Kg 无水硫酸铝与 0.25Kg 去阳离子水、0.05kg 草酸混合搅拌，并升温至 70℃，打浆 30 分钟。然后，将温度控制在 45℃，搅拌下往浆液中加入 0.56Kg 磷酸二氢铵，然后在温度 45℃下搅拌 45 分钟进行反应，得到磷铝溶胶 P-1。物料配比和产物性质见表 1。

图 1 显示了本实施例得到的磷铝溶胶的 ^{31}P 核磁共振谱图。从图 1 可见，在同样的磷铝比下，实施例 1 的产物相对于对比例 1 的产物具有更高的 $\text{QP}_0^2/\text{QP}_0^0$ 。

图 2 显示了本实施例得到的磷铝溶胶的透射电镜图。从图 2 可见，根据本发明的磷铝溶胶的胶粒呈单分散态分布。

磷铝溶胶实施例 2-4

实施例 2-4 按照实施例 1 的步骤采用不同的物料配比制备磷铝溶胶。物料配比和产物性质见表 1。

磷铝溶胶对比例 1

按照中国专利 ZL201110180891.X 制备磷铝溶胶。

在室温(25℃)下，将 0.98Kg 拟薄水铝石(含 Al_2O_3 0.6Kg)、0.2Kg 高岭土(干基 0.16Kg)与 0.44Kg 去阳离子水混合，打浆 30 分钟，搅拌下往浆液中加入 2.01Kg 浓磷酸(质量浓度 85%)，磷酸加入速度为 0.03Kg 磷酸/分钟/Kg 氧化铝源，升温至 70℃，然后在此温度下反应 45 分钟，得到磷铝溶胶 DP-1。物料配比和产物性质见表 1。

磷铝溶胶对比例 2

(1)将 0.27Kg 拟薄水铝石(干基)与 0.24Kg 去阳离子水在 20℃下混合，搅拌打浆 60min；得到拟薄水铝石浆液；

(2)在拟薄水铝石浆液中滴入 0.40Kg 磷酸进行第一接触，第一接触后温度为 23℃，然后搅拌 30min；

(3)在第一接触后的混合物中滴入 0.134Kg 磷酸进行第二接触，得到温度为 32℃的混合物，然后在搅拌下升温到 60℃，在 60℃的温度下搅拌 90min，得到磷铝溶胶 DP-2。物料配比和产物性质见表 1。

磷铝溶胶对比例 3

对比例 3 按照对比例 2 的步骤采用不同的物料配比制备磷铝溶胶。物料配比和产物性质见表 1。

基质实施例 1

将实施例 1 的磷铝溶胶 55g(以干基计)与酸化拟薄水铝石 25g(以干基计，酸铝比(盐酸质量/铝石干基=0.16)，酸化拟薄水铝石浆液固含量 10 重量%)、高岭土 20g(以干基计)混合打浆搅拌 15min，喷雾干燥，并在 500℃ 下焙烧 2h。

基质实施例 2-4

基质实施例 2-4 按照基质实施例 1 的步骤分别采用实施例 2-4 的磷铝溶胶制备。

基质对比例 1-3

基质对比例 1-3 按照基质实施例 1 的步骤分别采用对比例 1-3 的磷铝溶胶制备。

基质实施例 1-4 和对比例 1-3 制备的基质的性质见表 1。

表 1.

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 2	对比例 3
磷铝溶胶	P-1	P-2	P-3	P-4	DP-1	DP-2	DP-3
物料用量, Kg							
硫酸铝	0.56						
硝酸铝		1.03		0.49			
氯化铝			0.31				
NH ₄ H ₂ PO ₄	0.56		0.64				
(NH ₄) ₂ HPO ₄		0.70		0.83			
草酸	0.05	0.03	0.05	0.05			
铝石					0.98	0.27	0.11
高岭土					0.2		
磷酸					2.01	0.534	0.71
水	0.25	0.4	0.15	0.5	0.44	0.24	1.07
固含量, 重量%	39	25	45	27	55	50	27
磷铝溶胶性质							
氧化铝含量, 重量%	11.51	6.26	10.06	3.46	16.53	15.78	3.45

氧化磷含量, 重量%	23.80	16.94	33.68	23.17	34.16	31.50	23.10
稳定剂含量, 重量%	3.53	1.39	0.87	0.53	-	-	-
P/Al 重量比	1.71	2.23	2.76	5.52	1.70	1.60	5.52
氧化铝前驱体溶液 pH 值	1.40	0.72	1.23	0.83	6.8	5.6	5.5
磷铝溶胶 pH 值	1.86	0.81	1.75	0.95	2.46	2.1	0.78
QP ₀ ² /QP ₀ ⁰	3.24	1.85	1.61	1.52	0.92	1.29	1.12
平均胶粒尺寸, nm	28	22	26	15	-	38	45
聚集度, %	89	88	90	92	-	45	40
制备的基质性质							
基质活性(800℃/4h)	17.2	15.3	12.2	10.2	15.5	16.0	9.1
基质强度, h ⁻¹	1.0	1.1	1.2	1.3	1.6	1.8	1.5

由表 1 可见, 根据本发明的磷铝溶胶的 QP₀²/QP₀⁰ 大于对比例的磷铝溶胶, 说明高聚态磷酸根的量与游离态磷酸根的量之间的比值高, 并且平均胶粒尺寸小且分布均匀, 聚集度高。实施例 1 与对比例 1、对比
5 例 2 相比, 在磷铝比相同或者更高的情况下, 由根据本发明的磷铝溶胶制备的基质活性更高, 强度更小, 说明游离态磷酸根少, 对基质的影响更小, 粘结性更好。

实施例 A1-6 为催化剂 CAT-A1 至 CAT-A6 的制备例。

10 **实施例 A1**

- a)称取 P-β 分子筛, MPZ 分子筛, 加入去阳离子水, 打浆 20min, 得到分子筛浆液; 将高岭土、铝溶胶、FeCl₃·6H₂O 和拟薄水铝石加入到去阳离子水中打浆 20min, 搅拌下加入分子筛浆液, 加入盐酸调节浆液的 pH 值 3.0, 然后继续打浆 45min, 得到第一浆料;
- 15 b)将磷铝溶胶 P-1 加入步骤 a)得到的第一浆料中, 搅拌 5min 得到第二浆料, 将第二浆料喷雾干燥得到微球, 将微球在 500℃下焙烧 2 小时, 得到催化剂 CAT-A1。物料配比和催化剂的参数见表 2。

实施例 A2-A6

实施例 A2-A6 按照与实施例 A1 相同的步骤采用不同的物料配比制备催化剂 CAT-A2 至 CAT-A6。物料配比和催化剂的参数见表 2。

对比例 A1

5 称取 MPZ 分子筛、高岭土、FeCl₃·6H₂O 和拟薄水铝石，加入去阳离子水和铝溶胶，打浆 120 分钟，加入盐酸调节浆液的 pH 值 3.0，然后继续打浆 45min，加入磷铝溶胶 DP-1，搅拌 5min 后，将得到的浆液喷雾干燥，得到微球，将微球在 500℃ 下焙烧 1 小时，得到催化剂 DCAT-A1。物料配比和催化剂的参数见表 2。

10

对比例 A2

对比例 A2 按照与实施例 A1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-A2，不同之处仅在于，以磷铝溶胶 DP-1 代替磷铝溶胶 P-1。物料配比和催化剂的参数见表 2。

15

对比例 A3

对比例 A3 按照与实施例 A1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-A3，不同之处仅在于，如表 2 所示，步骤 a)中以等量的 MPZ 分子筛代替 P-β 分子筛。物料配比和催化剂的参数见表 2。

20

表 2.

	实施 例 A1	实施 例 A2	实施 例 A3	实施 例 A4	实施 例 A5	实施 例 A6	对比 例 A3	对比 例 A1	对比 例 A2
催化剂编号	CAT-A1	CAT-A2	CAT-A3	CAT-A4	CAT-A5	CAT-A6	DCAT-A3	DCAT-A1	DCAT-A2
P-β 分子筛	5	15	30	25	5	5	/	/	5
MPZ 分子筛	50	40	25	25	50	50	55	55	50
高岭土	9	8	5	6	10	9	9	9	9
磷铝粘结剂	P-1	P-2	P-3	P-4	P-1	P-3	P-1	DP-1	DP-1
磷铝粘结剂，以 Al ₂ O ₃ 和 P ₂ O ₅ 计	22	20	24	27	6	22	22	22	22
拟薄水铝石，以 Al ₂ O ₃ 计	6	8	5	8	12	6	6	6	6

铝溶胶，以 Al ₂ O ₃ 计	7	7	8	7	12	7	7	7	7
FeCl ₃ ·6H ₂ O，以 Fe ₂ O ₃ 计	1	2	3	2	5	1	1	1	1
总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100
催化剂中磷的总含量，重量%，以 P ₂ O ₅ 计	17.42	17.61	21.80	26.40	7.61	20.54	17.47	17.63	17.58
催化剂中金属组分的含量，重量%，以 Fe ₂ O ₃ 计	1.10	2.08	3.05	2.05	5.10	2.10	1.11	1.11	1.10
催化剂的 BJH 法测定的孔体积，mL/g	0.124	0.128	0.132	0.130	0.122	0.123	0.118	0.117	0.121

实施例 B1-6 为催化剂 CAT-B1 至 CAT-B6 的制备例。

实施例 B1

5 a)称取 MPZ 分子筛，加入去阳离子水，打浆 20min，得到分子筛浆液；将高岭土、大孔氧化铝材料、铝溶胶和拟薄水铝石加入到去阳离子水中打浆 20min，搅拌下加入分子筛浆液，加入盐酸调节浆液的 pH 值 3.0，然后继续打浆 45min，得到第一浆料；

10 b)将磷铝溶胶 P-1 加入步骤 a)得到的第一浆料中，搅拌 5min 得到第二浆料，将第二浆料喷雾干燥得到微球，将微球在 500℃下焙烧 2 小时，得到催化剂 CAT-B1。物料配比和催化剂的参数见表 3。

实施例 B2-B6

15 实施例 B2-B6 按照与实施例 B1 相同的步骤采用不同的物料配比制备催化剂 CAT-B2 至 CAT-B6。物料配比和催化剂的参数见表 3。

对比例 B1

20 称取 MPZ 分子筛、高岭土和拟薄水铝石，加入去阳离子水和铝溶胶，打浆 120min，加入盐酸调节浆液的 pH 值 3.0，然后继续打浆 45min，加入磷铝溶胶 DP-1，搅拌 5min 后，将得到的浆液喷雾干燥，得到微球，将微球在 500℃下焙烧 1 小时，得到催化剂 DCAT-B1。物料配比和催化剂的参数见表 3。

对比例 B2

对比例 B2 按照与实施例 B1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-B2, 不同之处仅在于, 以磷铝溶胶 DP-1 代替磷铝溶胶 P-1。物料配比和催化剂的参数见表 3。

5 **对比例 B3**

对比例 B3 按照与实施例 B1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-B3, 不同之处仅在于, 不加入大孔氧化铝材料。物料配比和催化剂的参数见表 3。

10 **表 3.**

	实施 例 B1	实施 例 B2	实施 例 B3	实施 例 B4	实施 例 B5	实施 例 B6	对比 例 B1	对比 例 B2	对比 例 B3
催化剂编号	CAT-B1	CAT-B2	CAT-B3	CAT-B4	CAT-B5	CAT-B6	DCAT-B1	DCAT-B2	DCAT-B3
MPZ 分子筛	45	45	50	55	45	45	45	45	45
大孔氧化铝材料, 以干基计	6	8	10	4	21	6	/	6	/
高岭土	10	8	2	4	10	10	16	10	16
磷铝粘结剂	P-1	P-2	P-3	P-4	P-2	P-3	DP-1	DP-1	P-1
磷铝粘结剂, 以 Al ₂ O ₃ 和 P ₂ O ₅ 计	22	26	26	22	6	22	22	22	22
拟薄水铝石, 以 Al ₂ O ₃ 计	10	6	4	6	8	10	10	10	10
铝溶胶, 以 Al ₂ O ₃ 计	7	7	8	7	10	7	7	7	7
总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100

实施例 5-6 为本发明的多孔硅铝复合材料的制备例。

实施例 5

导向剂的制备: 称取 245g 硅酸钠溶液(含 20.65 重量%的 SiO₂、5.25 重量%的 Na₂O), 快速搅拌下缓慢加入 118g 偏铝酸钠溶液(含 3.22 重量%的 Al₂O₃, 20.7 重量%的 Na₂O), 搅拌 1 小时, 室温下老化 48 小时,

得到导向剂。

(1)取 100g(干基)高岭土在 800℃下焙烧 2h 成偏高岭土，然后用 3mol/L 的盐酸 2L 在 85℃下搅拌处理 1h，然后过滤洗涤得到第一混合物；

5 (2)在搅拌条件下，将步骤(1)得到的第一混合物与 415g 硅酸钠溶液(含 20.65 重量%的 SiO₂，5.25 重量%的 Na₂O)，60g 导向剂，98g 浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液混合，得到第二混合物，该第二混合物具有重量比为 0.69Na₂O: Al₂O₃: 3.27SiO₂: 9.78H₂O 的组成；

10 (3)将第二混合物升温至 92℃恒温搅拌，进行水热晶化 20 小时。晶化结束后，将晶化罐急冷、过滤、水洗至洗液 pH 值小于 10，在 120℃下干燥 2 小时，得到多孔硅铝复合材料 Y1，其性质参数见表 4。

实施例 6

15 (1)称取 100g(干基)高岭土在 900℃下焙烧 2h 成偏高岭土，然后用 3mol/L 的盐酸 2L 在 90℃下搅拌处理 1.5h，然后过滤洗涤得到第一混合物；

20 (2)在搅拌条件下，将步骤(1)得到的第一混合物与 450g 硅酸钠溶液(含 20.65 重量%的 SiO₂，5.25 重量%的 Na₂O)，60g 导向剂(与实施例 5 采用的导向剂相同)，120g 浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液混合，得到第二混合物，该第二混合物具有重量比为 0.75Na₂O: Al₂O₃: 3.43SiO₂: 10.81H₂O 的组成；

25 (3)将第二混合物升温至 95℃恒温搅拌，进行水热晶化 28 小时。晶化结束后，将晶化罐急冷、过滤、水洗至洗液 pH 值小于 10，在 120℃下干燥 2 小时，得到多孔硅铝复合材料 Y2，其性质参数见表 4。

表 4.

	样品 编号	比表面积， m ² /g	总孔体积， mL/g	中大孔率 ※， %	组成(质量比)
实施例 5	Y-1	351.09	0.16	21.84	0.13Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 2.48SiO ₂
实施例 6	Y-2	497.39	0.25	29.69	0.18Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 2.67SiO ₂

※中大孔率：孔径为 2-50nm 的中大孔体积占总孔体积的比例。

实施例 C1-6 为催化剂 CAT-C1 至 CAT-C6 的制备例。

实施例 C1

a)称取 MPZ 分子筛，加入去阳离子水，打浆 20min，得到分子筛
5 浆液；将高岭土、多孔硅铝复合材料、铝溶胶和拟薄水铝石加入到去阳
离子水中打浆 20min，搅拌下加入分子筛浆液，加入盐酸调节浆液的 pH
值 3.0，然后继续打浆 45min，得到第一浆料；

b)将磷铝溶胶 P-1 加入步骤 a)得到的第一浆料中，搅拌 5min 得到
第二浆料，将第二浆料喷雾干燥得到微球，将微球在 500℃下焙烧 2 小
10 时，得到催化剂 CAT-C1。物料配比和催化剂的参数见表 5。

实施例 C2-C6

实施例 C2-C6 按照与实施例 C1 相同的步骤采用不同的物料配比
制备催化剂 CAT-C2 至 CAT-C6。物料配比和催化剂的参数见表 5。

15

对比例 C1

称取 MPZ 分子筛、高岭土和铝石，加入去阳离子水和铝溶胶，打
浆 120min，加入盐酸调节浆液的 pH 值 3.0，然后继续打浆 45min，加
入磷铝溶胶 DP-1，搅拌 5min 后，将得到的浆液喷雾干燥，得到微球，
20 将微球在 500℃下焙烧 1 小时，得到 DCAT-C1。物料配比和催化剂的
参数见表 5。

对比例 C2

对比例 C2 按照与实施例 C1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-C2，不
25 同之处仅在于，以磷铝溶胶 DP-1 代替磷铝溶胶 P-1。物料配比和催化
剂的参数见表 5。

对比例 C3

对比例 C3 按照与实施例 C1 相同的步骤制备催化剂 DCAT-C3，不
30 同之处仅在于，不加入多孔硅铝复合材料。物料配比和催化剂的参数见
表 5。

表 5.

	实施 例 C1	实施 例 C2	实施 例 C3	实施 例 C4	实施 例 C5	实施 例 C6	对比 例 C1	对比 例 C2	对比 例 C3
催化剂编号	CAT- C1	CAT- C2	CAT- C3	CAT- C4	CAT- C5	CAT- C6	DCAT- C1	DCAT- C2	DCAT- C3
MPZ 分子筛	40	45	40	50	40	40	40	40	40
多孔硅铝复 合材料	Y1	Y2	Y1	Y2	Y2	Y2	/	Y1	/
多孔硅铝复 合材料，以 干基计	15	10	20	10	28	15	/	15	/
高岭土	10	10	9	3	10	10	25	10	25
磷铝粘结剂	P-1	P-2	P-3	P-4	P-1	P-3	DP-1	DP-1	P-1
磷 铝 粘 结 剂，以 P ₂ O ₅ 和 Al ₂ O ₃ 计	22	22	18	24	6	22	22	22	22
铝石	6	6	6	6	6	6	6	6	6
铝溶胶，以 Al ₂ O ₃ 计	7	7	7	7	10	7	7	7	7
总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100

下面的测试例以固定流化床反应器为例，说明根据本发明的催化剂的催化裂化反应效果。

5

测试例 A

分别将催化裂化主催化剂 SLA-1 以及 30g CAT-A1~6 和 DCAT-A1~3 在 800℃、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。分别取不同量的经老化处理的催化剂与 SLA-1(性质见表 6)进行混合，将
10 催化剂混合物装入小型固定流化床反应装置的反应器中，对表 7 所示原料油进行催化裂化。表 8 给出了所用反应条件和评价结果。

表 6. 催化裂化主催化剂 SLA-1 的性质

项目	数值
结晶度，重量%	15
BET 比表面积，m ² /g	181
Al ₂ O ₃ ，重量%	53.8
SiO ₂ ，重量%	37.9
Na ₂ O，重量%	0.0710
Fe ₂ O ₃ ，重量%	0.629
P ₂ O ₅ ，重量%	0.505
Re ₂ O ₃ ，重量%	4.32
孔体积 mL/g	0.36
磨损指数 %(质量分数)/h	1.8
表观松密度 g/mL	0.75
微反活性指数(800℃/17h) %(质量分数)	62

表 7. 评价原料油的性质

组分名称	标准油
80℃粘度，mm ² /s	19.24
100℃粘度，mm ² /s	11.23
凝固点，℃	40
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
残炭，重量%	3.11
20℃密度，kg/m ³	910.4
初馏点，℃	267
5%(φ)，℃	318
10%(φ)，℃	339
30%(φ)，℃	407
50%(φ)，℃	451

70%(φ), ℃	494
蒸馏终点收率, %(φ)	81.5
蒸馏终点温度, ℃	540
硫含量, 重量%	0.61
碳含量, 重量%	86.9
氢含量, 重量%	12.63
氮含量, %	0.2

表 8. CAT-A1~6 和 DCAT-A1~3 的评价结果

	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	对比例	对比例	对比例
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A3	A1	A2
催化剂	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%DC	5%DC	5%DC
	T-A1	T-A2	T-A3	T-A4	T-A5	T-A6	AT-A3	AT-A1	AT-A2
	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL
	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
反应温度, ℃	530	530	530	530	530	530	530	530	530
空速, 小时 ⁻¹	8	8	8	8	8	8	8	8	8
剂油比(重量)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
物料平衡, 重量%									
干气	3.19	3.33	2.7	2.76	2.86	2.91	2.69	2.66	2.68
液化气	23.84	23.07	23.17	22.42	23.19	23.47	23.12	23.05	23.15
C5 + 汽油	42.3	43.58	44.61	45.82	42.71	42.59	42.32	42.27	42.56
柴油	16.37	15.73	15.55	14.89	16.32	16.25	16.54	16.78	16.41
重油	8.35	8.23	7.93	8.13	8.71	8.64	8.98	8.79	8.92
焦炭	5.95	6.06	6.04	5.98	6.21	6.14	6.35	6.45	6.28
转化率, 重量%	75.28	76.04	76.52	76.98	74.97	75.11	74.48	74.43	74.67
汽油+LPG	66.14	66.65	67.78	68.24	65.90	66.06	65.44	65.32	65.71
油浆+柴油	24.72	23.96	23.48	23.02	25.02	24.79	25.52	25.57	25.33
丙烯, 重量%	9.27	8.96	8.69	7.82	8.92	9.05	8.82	8.75	8.65
丁烯, 重量%	7.72	7.81	7.85	7.98	7.39	7.42	7.21	7.18	7.36
丙烯/液化气, %	38.88	38.84	37.51	34.88	38.46	38.56	38.15	37.96	37.37

丁烯/液化气, %	32.38	33.85	33.88	35.59	31.87	31.61	31.19	31.15	31.79
LPG 中烯烃度, %	71.27	72.69	71.39	70.47	70.33	70.17	69.33	69.11	69.16

由表 8 可见，与对比例催化剂相比，根据本发明的催化剂能够有效地增加催化裂化液化气中丙烯及丁烯的含量，提高 LPG 中的烯烃度，降低柴油和油浆的收率之和，提高汽油和 LPG 的收率之和。

5

测试例 B

分别将催化裂化主催化剂 SLA-2 以及 30g CAT-B1~6 和 DCAT-B1~3 在 800℃、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。分别取不同量的经老化处理的催化剂与 SLA-2(性质见表 9)进行混合，将
10 催化剂混合物装入小型固定流化床反应装置的反应器中，对表 10 所示原料油进行催化裂化。表 11 给出了所用反应条件和反应结果。

表 9. 催化裂化主催化剂 SLA-2 的性质

项目	数值
微反活性, %(质量分数)	57
氧化稀土 wt%	2.2
堆比 g/mL	0.8
铜含量, mg/kg	<0.05
铁含量, mg/kg	3460
钠含量, mg/kg	2000
镍含量, mg/kg	3860
钒含量, mg/kg	8340
孔体积 mL/g	0.14
比表面 m ² /g	103
<20μm, %(体积分数)	1.04
20-40μm, %(体积分数)	12.71
40-80μm, %(体积分数)	61.89
80-110μm, %(体积分数)	20.67
>110μm, %(体积分数)	3.69

表 10. 评价原料油的性质

密度(20℃), g/cm ³	0.92
残炭, %(质量分数)	4.81
初馏点, °C	228.00
500℃馏出量, %(体积分数)	44.50
538℃馏出量, %(体积分数)	54.50
沥青质含量, %(质量分数)	1.73
饱和烃含量, %(质量分数)	58.17
芳烃含量, %(质量分数)	29.01
胶质含量, %(质量分数)	11.10
总氮, mg/kg	594.30
铁含量, mg/kg	2.16
钠含量, mg/kg	1.39
镍含量, mg/kg, ≤ 10	6.44
钒含量, mg/kg, ≤ 10	8.91

表 11. CAT-B1~6 和 DCAT-B1~3 的评价结果

	实施例 B1	实施例 B2	实施例 B3	实施例 B4	实施例 B5	实施例 B6	对比例 B1	对比例 B2	对比例 B3
催化剂	5%CA T-B1	5%CA T-B2	5%CA T-B3	5%CA T-B4	5%CA T-B5	5%CA T-B6	5%DC AT-B1	5%DC AT-B2	5%DC AT-B3
	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL
	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
反应温度, °C	530	530	530	530	530	530	530	530	530
空速, 小时 ⁻¹	8	8	8	8	8	8	8	8	8
剂油比(重量)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
物料平衡, 重量%									
干气	2.96	2.97	3.11	3.15	2.91	2.98	2.97	2.89	2.95
液化气	19.29	19.42	20.69	20.43	19.01	19.17	18.62	18.31	18.66
汽油	39.46	39.24	38.11	37.93	39.59	39.63	39.02	39.92	39.31

柴油	18.53	18.61	18.38	18.65	18.77	18.45	18.79	18.63	18.45
油浆	9.88	9.78	9.76	9.99	9.92	9.95	10.35	10.10	10.45
焦炭	9.88	9.98	9.95	9.84	9.79	9.82	10.26	10.15	10.17
转化率, 重量%	71.59	71.61	71.86	71.35	71.30	71.60	70.87	71.27	71.10
丙烯, 重量%	7.17	7.28	7.78	8.12	6.96	7.09	6.53	6.63	6.82
总液收	77.27	77.28	77.18	77.01	77.37	77.25	76.43	76.86	76.43
丙烯/液化气, %	37.20	37.47	37.61	39.75	36.63	36.97	35.08	36.22	36.54

由表 11 可见，与对比例催化剂相比，根据本发明的催化剂能够有效地增加催化裂化液化气以及丙烯收率，且液化气中的丙烯浓度更高，总液收高，油浆和焦炭的收率低，显著地提高重油裂化能力。

5

测试例 C

分别将催化裂化主催化剂 SLA-2 以及 30g CAT-C1~6 和 DCAT-C1~3 在 800℃、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。分别取不同量的经老化处理的催化剂与 SLA-2(性质见表 9)进行混合，将
10 催化剂混合物装入小型固定流化床反应装置的反应器中，对表 10 所示原料油进行催化裂化。表 12 给出了所用反应条件和反应结果。

表 12. CAT-C1~6 和 DCAT-C1~3 的评价结果

	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	对比例	对比例	对比例
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1	C2	C3
催化剂	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%CA	5%DC	5%DC	5%DC
	T-C1	T-C2	T-C3	T-C4	T-C5	T-C6	AT-C1	AT-C2	AT-C3
	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL	95%SL
	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
反应温度, ℃	530	530	530	530	530	530	530	530	530
空速, 小时 ⁻¹	8	8	8	8	8	8	8	8	8
剂油比(重量)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
物料平衡, 重量%									
干气	2.91	3.02	2.94	3.13	2.89	2.9	2.97	2.89	3.01

液化气	18.92	19.64	18.84	20.7	18.32	18.85	18.62	18.31	18.78
汽油	40.76	40.15	41.07	39.67	41.26	40.86	39.02	40.06	39.12
柴油	17.35	17.46	17.57	17.34	17.45	17.43	18.79	18.63	18.57
油浆	10.13	9.77	9.59	9.37	10.23	10.01	10.35	10.1	10.3
焦炭	9.92	9.96	9.99	9.8	9.85	9.95	10.26	10.01	10.22
转化率, 重量%	72.51	72.77	72.84	73.3	72.32	72.56	70.87	71.27	71.13
汽油+LPG	59.68	59.79	59.91	60.37	59.58	59.71	57.64	58.37	57.9
总液收	77.03	77.25	77.48	77.71	77.03	77.14	76.43	77	76.47
丙烯, 重量%	6.9	7.23	6.85	7.86	6.65	6.88	6.45	6.58	6.73
丙烯/液化气, %	36.47	36.81	36.36	37.97	36.30	36.50	34.64	35.94	35.84

由表 12 可见，与对比例催化剂相比，根据本发明的催化剂组合物能够增加丙烯的收率，且轻油的收率(即汽油与液化气的总收率)高，总液收和转化率高，焦炭收率更低，显著地提高重油裂化能力以及丙烯选

5 择性。

以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本公开的保护范围。

10 另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

权 利 要 求

1.一种磷铝溶胶，所述磷铝溶胶含有 Al、P 和稳定剂，其 P/Al 重量比为 1.6-6 : 1；所述磷铝溶胶的 ^{31}P 核磁共振波谱中，化学位移为 -12 $\pm$ 2ppm 的共振信号峰面积为 QP_0^2 ，化学位移为 0 $\pm$ 2ppm 的共振信号峰面积为 QP_0^0 ， $\text{QP}_0^2/\text{QP}_0^0=1.5-5$ ，所述磷铝溶胶的平均胶粒尺寸为 10-30nm。

2.根据权利要求 1 所述的磷铝溶胶，其中，以所述磷铝溶胶的总重量为基准，所述磷铝溶胶含有以 Al_2O_3 计 3-15 重量%的 Al，以 P_2O_5 计 15-40 重量%的 P，0.1-10 重量%的稳定剂；优选地，所述磷铝溶胶含有以 Al_2O_3 计 3-12 重量%的 Al，以 P_2O_5 计 15-35 重量%的 P，0.5-5 重量%的稳定剂；和/或

所述磷铝溶胶的 pH 值为 0.5-2.5；和/或

所述磷铝溶胶的固含量为 15-50 重量%；和/或

所述磷铝溶胶的动力粘度为 10-50cP。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的磷铝溶胶，其中，所述稳定剂是弱酸性有机酸，优选选自乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的至少一种，优选草酸、醋酸、柠檬酸、或其组合；和/或

所述稳定剂的有机酸根与 Al 的摩尔比为 0.05-0.5 : 1。

4.一种制备根据权利要求 1-3 任一项所述的磷铝溶胶的方法，包括：

1)在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ -95 $^{\circ}\text{C}$ 的搅拌条件下，将铝盐源、去阳离子水、稳定剂混合打浆，得到氧化铝前驱体溶液，

2)在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ -70 $^{\circ}\text{C}$ 的搅拌条件下，向所述氧化铝前驱体溶液中以 1.6-6 : 1 的 P/Al 重量比加入磷酸盐进行反应，得到磷铝溶胶。

5.根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述铝盐源选自硝酸铝、硫酸铝、氯化铝中的一种或多种；和/或

所述氧化铝前驱体溶液的 pH 值为 0.5-3.0；和/或

所述氧化铝前驱体溶液的固含量为 5-40 重量%；和/或

所述磷酸盐是磷酸氢二胺和/或磷酸二氢铵；和/或

在步骤 1)中，打浆时间为 10-50 分钟；在步骤 2)中，反应时间为 10-60 分钟。

6.一种烃油转化催化剂，所述催化剂含有分子筛、磷铝粘结剂、不同于所述磷铝粘结剂的其它无机粘结剂、任选的金属组分、任选的中大孔无机氧化物材料和任选的粘土，其中所述磷铝粘结剂来自于根据权利要求 1-3 任一项所述的磷铝溶胶或根据权利要求 4-5 任一项所述的方法制备的磷铝溶胶。

7.根据权利要求 6 所述的催化剂，其中以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂含有 25-75 重量%、优选 30-65 重量%的分子筛，以金属氧化物计 0.5-8 重量%、优选 0.8-6 重量%的金属组分，以氧化物计 3-40 重量%、优选 8-32 重量%的磷铝粘结剂，以氧化物计 1-25 重量%、
10 优选 2-20 重量%的其它无机粘结剂，0-30 重量%、优选 1-25 重量%的粘土；和/或

其中所述分子筛含有 MFI 分子筛和 BEA 分子筛，所述分子筛含有第一磷组分，所述磷铝粘结剂含有第二磷组分，所述催化剂中所述第一磷组分和所述第二磷组分的总含量以 P_2O_5 计为 10-35 重量%；和/或

15 其中所述催化剂的 BJH 法测定的孔体积大于 0.12 mL/g；和/或

其中所述金属组分中的金属选自第 VIII 族金属中的至少一种，优选为 Fe、Co 和 Ni 中的一种或多种。

8.根据权利要求 6 所述的催化剂，其中所述中大孔无机氧化物材料为大孔氧化铝材料，所述分子筛为 MFI 分子筛；

20 以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂含有 10-75 重量%、优选 15-65 重量%的 MFI 分子筛，1-30 重量%、优选 2-25 重量%的大孔氧化铝材料，以氧化物计 3-35 重量%、优选 8-32 重量%的磷铝粘结剂，以氧化物计 1-20 重量%、优选 2-20 重量%的其它无机粘结剂，0-60 重量%、优选 1-25 重量%的粘土；和/或

25 所述大孔氧化铝材料具有双峰孔分布结构，孔径为 2-10nm 孔的孔体积占总孔孔体积的 20-40%，孔径为 10-100nm 孔的孔体积占总孔孔体积的 60-80%；和/或

所述 MFI 分子筛选自氢型 MFI 分子筛、含磷 MFI 分子筛和含过渡金属 MFI 分子筛中的一种或多种。

30 9.根据权利要求 6 所述的催化剂，其中所述中大孔无机氧化物材料为多孔硅铝复合材料，所述分子筛为 MFI 分子筛；

以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂含有 10-75 重量%、优选 15-65 重量%的 MFI 分子筛，1-30 重量%、优选 2-25 重量%的多孔硅铝复合材料，以氧化物计 3-35 重量%、优选 8-32 重量%的磷铝粘结剂，以氧化物计 1-20 重量%、优选 2-20 重量%的其它无机粘结剂，
5 0-60 重量%、优选 1-25 重量%的粘土；和/或

所述多孔硅铝复合材料具有 $(0.01-1)\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (2-5)\text{SiO}_2$ 的质量组成，比表面积为 $300-600\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.15-0.4\text{mL/g}$ ，孔径为 2-50nm 的中大孔体积占总孔体积的 20-40%；和/或

所述 MFI 分子筛选自氢型 MFI 分子筛、含磷 MFI 分子筛和含过渡
10 金属 MFI 分子筛中的一种或多种。

10.根据权利要求 6-9 任一项所述的催化剂，其中，所述其它无机粘结剂选自拟薄水铝石、酸化铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和硅溶胶中的一种或多种；和/或

所述粘土选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托土、蒙脱土和硅藻
15 土中的一种或多种。

11.一种制备根据权利要求 6-10 任一项所述的催化剂的方法，所述方法包括：

a)将所述分子筛、所述其它无机粘结剂、所述任选的金属组分的金属源、所述任选的中大孔无机氧化物材料、所述任选的粘土和水混合打
20 浆，控制浆液 pH 值大于 2.5，得到第一浆料；

b)将所述第一浆料与所述磷铝溶胶混合后得到第二浆料，进行喷雾干燥和焙烧，得到所述催化剂。

12.根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述金属源为选自第 VIII 族金属中至少一种的金属的可溶性盐，优选为铁盐、钴盐和镍盐中的一
25 种或多种，更优选为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；和/或

所述喷雾干燥的入口温度为 $300-700^\circ\text{C}$ ，出口温度为 $80-200^\circ\text{C}$ ；和/或

所述焙烧的温度为 $400-700^\circ\text{C}$ ，所述焙烧的时间为 0.5-100 小时。

13.一种催化剂组合物，所述催化剂组合物含有助催化剂和任选的
30 主催化剂，所述助催化剂为根据权利要求 6-10 任一项所述的催化剂，所述任选的主催化剂优选为催化裂化催化剂。

14.一种烃油催化转化方法，包括使烃油与根据权利要求 6-10 任一项所述的催化剂或根据权利要求 13 所述的催化剂组合物接触进行反应。

15.根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述反应的条件包括：温度为 300-700℃，重时空速为 4-120 小时⁻¹，剂油重量比为 1-20。