

一种催化裂化催化剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及一种催化裂化催化剂及其制备方法与应用。

5 背景技术

随着石油资源的日益短缺，原油价格不断攀升，各大炼厂通过深度加工重质油和使用劣质油来降低成本，以使效益最大化，目前催化裂化是重油加工的重要手段。

然而，劣质原油的重金属(如钒、镍)含量一般较高，尤其近年来，
10 由于原料油的重质化、劣质化程度加重以及机会原油的加工，催化裂化催化剂金属中毒的现象日益普遍。众多研究结果表明，铁、镍等金属一旦在表面沉积就难以迁移，而且会与硅、铝、钒、钠等元素相互作用形成低熔点共熔物，使催化剂表面烧结，进而在表面形成一层2-3 μm 厚的致密层，堵塞反应物进入催化剂以及产物扩散的孔道，恶化
15 产品分布。严重的金属污染会导致催化剂流化性能变差，活性中心的可接近性降低，催化剂选择性变差，干气、焦炭产率增加等突出问题，有的装置甚至面临停工的风险。

为了减少油品中的金属对催化裂化的影响，现有技术中采用添加金属捕集组分以消除或弱化其影响，然而，由于大部分金属捕集组分
20 同时也会对催化剂的活性造成影响，因而大多以单独助剂的形式引入到催化剂系统，当直接引入催化剂中时，可能会对催化剂性能造成某些不利影响，添加受到严格限制。

CN101939095A 公开一种分子筛催化剂及其制备方法以在高温高湿的恶劣环境中通过催化裂解石脑油而制备轻质烯烃。具体来说，
25 所述催化剂是通过对混合浆料进行喷雾干燥并煅烧而制备的，其中在所述混合浆料中，将0.01-5.0重量%的 MnO_2 和1-15重量%的 P_2O_5 同时嵌入到由沸石、粘土和无机复合物构成的催化剂中。根据该发明，将锰和磷酸盐同时嵌入到沸石和无机复合物中的方法可用于提高所获得的球形催化剂的热稳定性，并且通过保护沸石的酸性部位而提高烃类
30 (例如石脑油)裂解后的烯烃产量。为了合成所需的催化剂，重要的步骤是Mn、P、沸石和无机复合物的混合比例和混合顺序。将锰和磷以溶解的形式混合在催化剂浆料中，对催化剂的改进效果非常有限，该催

化剂主要用于石脑油转化，没有涉及如何改善其重油转化性能。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种新的具有较好的重油转化能力和抗金属污染能力的催化裂化催化剂。本发明要解决的另外技术问题是提供所述催化裂化催化剂的制备方法以及所述催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

本发明提供一种催化裂化催化剂，其中，所述催化裂化催化剂含有裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂；所述高比热容基质材料含有以 MnO_2 计至少 5 重量%的氧化锰，所述高比热容基质材料在温度为 1000K 的比热容为 $1.3\text{-}2.0\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ，所述裂化活性组元包括 Y 型分子筛。

优选的，所述高比热容基质材料含有以 Al_2O_3 计 5-95 重量%的氧化铝，以 MnO_2 计 5-95 重量%氧化锰以及以干基计 0-40 重量%的硼化合物。

优选的，所述的高比热容基质材料中，所述的硼化合物为氮化硼和/或氧化硼。

优选的，所述高比热容基质材料的比表面积为 $150\text{-}500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

优选的，所述高比热容基质材料的孔体积为 $0.3\text{-}1.5\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

优选的，所述高比热容基质材料的平均孔直径为 3-20nm。

优选的，所述高比热容基质材料的 XRD 图谱，在 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$ 处峰的强度比为 1:(3-10)。

所述高比热容基质材料，可以按照包括下述步骤的制备方法制备得到：

(1) 使铝源与碱混合成胶，得到含铝胶体，所得含铝胶体的 pH 值为 7-11；

(2) 使 pH 值为 3-7 的锰盐溶液与尿素混合，得到锰源溶液；

(3) 使含铝胶体、锰源溶液、任选的硼化合物形成混合物；和任选的

(4) 洗涤和/或干燥和/或焙烧。

所述高比热容基质材料制备步骤(1)中，所述使铝源与碱混合成胶包括：将铝源溶液、碱的溶液混合，形成温度为室温至 85°C 、pH 值为 7-11 的胶体。

所述铝源溶液中氧化铝的浓度为 150-350gAl₂O₃/L, 碱的溶液中碱的浓度为 0.1-1mol/L。所述的铝源选自硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝和氯化铝等中的一种或多种; 所述的碱为(可)溶于水的碳酸盐、(可)溶于水的碳酸氢盐、(可)溶于水的氢氧化物中的一种或多种。

- 5 所述碱的溶液选自含有 CO₃²⁻、HCO₃⁻或 OH⁻中的一种或多种的碱性水溶液, 所述碱的溶液中 CO₃²⁻的浓度为 0-0.6mol/L, OH⁻的浓度为 0-0.5mol/L, HCO₃⁻的浓度为 0-1mol/L, 前提是 CO₃²⁻的浓度、OH⁻的浓度、和 HCO₃⁻的浓度之和不为零。在本文中, CO₃²⁻的浓度、OH⁻的浓度、和 HCO₃⁻的浓度是通过将用于形成碱性水溶液的碱中的阴离子基团的
10 摩尔量(mol)除以碱性水溶液的体积(L)而得到的。

所述高比热容基质材料制备步骤(2)中, 尿素与锰离子摩尔比为 1-5, 例如为 2-4, 所述锰盐溶液中锰盐的浓度以 MnO₂ 计可以为 50-500g·L⁻¹。

优选的, 步骤(2)在所述锰盐溶液中加入尿素, 然后在室温搅拌 30-60 分钟, 得到锰源溶液。

- 15 所述的硼化合物例如为氮化硼和/或氧化硼和/或氧化硼前驱体。其中, 所述的氮化硼可以为六方氮化硼、立方氮化硼、菱方氮化硼和纤锌矿氮化硼中的一种或多种; 所述氧化硼前驱体可以为硼酸铵、硼酸氢铵或硼酸中的一种或多种。

- 步骤(3)中在将含铝胶体、锰源溶液混合后还包括陈化的过程, 所
20 述陈化温度为室温至 120℃, 陈化时间为 4-72 小时, 在搅拌下陈化或静置陈化; 优选的, 所述陈化在搅拌下进行, 陈化温度为 60-100℃, 陈化时间为 12-36 小时。

一种实施方式, 步骤(4)中所述焙烧温度 500℃-900℃, 焙烧时间为 4-8 小时。

- 25 本发明还提供所述催化裂化催化剂的制备方法, 该方法包括将所述裂化活性组元、高比热容基质材料和/或其前驱物、粘土和粘结剂混合打浆, 喷雾干燥, 洗涤、过滤和干燥。高比热容基质材料的前驱物是指未经步骤(4)中的焙烧而获得的高比热容基质材料; 因而在本发明中, “高比热容基质材料” 可以是指经过步骤(4)中的焙烧而获得的高
30 比热容基质材料与未经步骤(4)中的焙烧而获得的高比热容基质材料的总称, 或者仅仅是指经过步骤(4)中的焙烧而获得的高比热容基质材料。

本发明还提供了所述催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

本发明提供的催化裂化催化剂通过将特定的高比热容材料与裂化活性组元、粘土和粘结剂配合使用，可以提高催化裂化催化剂的比热容，有利于反应器中重油大分子的雾化和裂化。本发明提供的催化剂具有较好的耐磨损性能。本发明提供的催化裂化催化剂用于重油催化裂化，具有较高的重油转化率，具有较高的轻质油收率，具有较高的液体收率。本发明提供的催化剂具有抗多种金属污染能力，在污染铁、钒、镍的情况下，可以具有更高的总液收，具有更高的轻质油收率，具有更高的汽油收率。

本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，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发明，但并不构成对本发明的限制。其中：

图 1 为实施例 1 的高比热容基质材料的 X 射线衍射谱图。谱图中 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 、 $37\pm 0.5^\circ$ 、 $48\pm 0.5^\circ$ 、 $59\pm 0.5^\circ$ 、 $66\pm 0.5^\circ$ 处具有衍射峰。

具体实施方式

以下对本发明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发明，并不用于限制本发明。

在本发明中，高比热容基质材料是指在 1000K 的比热容不小于 $1.3\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 的材料。

在本发明中，当涉及催化剂的组分的含量时，催化剂的各组分的含量之和为 100 重量%；当涉及高比热容基质材料的组分的含量时，高比热容基质材料的各组分的含量之和为 100 重量%；当涉及高比热容基质材料的无水化学表达式时，无水化学表达式中各组分的系数是基于重量的，并且各组分的系数之和为 100。

本发明提供的催化裂化催化剂，其中，以所述催化裂化催化剂的总重量为基准，以干基计，所述催化裂化催化剂含有 1-60 重量%的裂化活性组元、1-50 重量%的高比热容基质材料、1-70 重量%的粘土和 1-70 重量%的粘结剂；所述高比热容基质材料含有至少 5 重量%的氧化锰，在温度为 1000K 时，所述高比热容基质材料的比热容为

1.3-2.0J/(g·K)。

其中干基是指物质于 800℃焙烧 1 小时后的固体产物。

本发明所述室温为 15-40℃，例如为 15℃。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，优选地，以所述催化裂化催
5 化剂的总重量为基准，所述催化裂化催化剂含有以干基计 10-50 重量%
的裂化活性组元、以干基计 5-40 重量%的高比热容基质材料、以干基
计 10-60 重量%的粘土和以干基计 10-60 重量%的粘结剂。将上述各组
分的含量控制在该优选的范围内能够使得到的催化裂化催化剂具有更
好的物化性质及反应性能。

10 根据本发明提供的催化裂化催化剂，当催化剂以颗粒(一个个颗粒
或离散颗粒)的形式存在时，所述的裂化活性组元、高比热容基质材料
处于同样的颗粒中，即在同一催化裂化催化剂颗粒中，含有所述的裂
化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，第一种实施方式，所述高比
15 热容基质材料不含硼化合物。以所述高比热容基质材料的重量为基准，
所述高比热容基质材料含有以 Al_2O_3 计 5-95 重量%的氧化铝和以 MnO_2
计 5-95 重量%锰氧化物，例如所述的高比热容基质材料主要由 15-70
重量%或 20-65 重量%或 30-61 重量%的锰氧化物和 30-85 重量%或
35-80 重量%或 39-70 重量%的氧化铝组成。所述高比热容基质材料的
20 比表面积可以为 $180\text{-}300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，例如 $200\text{-}250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $220\text{-}245\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；
所述高比热容基质材料的孔体积为 0.35-0.75，例如 $0.4\text{-}0.65\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ；所
述高比热容基质材料的平均孔直径为 5-13nm，例如 6-11nm。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，所述的高比热容基质材料中，
可以含或不含硼化合物。优选的，本发明提供的所述高比热容基质材
25 料(简称所述基质材料)含有硼化合物，与不含硼化合物的高比热容基质
材料相比，可以具有更好的抗金属污染性能。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，第二种实施方式，所述的高
比热容基质材料中，所述的硼化合物为氮化硼，其比热容为
1.3-2.0J/(g·K)，例如为 1.35-1.95J/(g·K)或 1.51-1.95J/(g·K)。所述高比热
30 容基质材料以重量比计的无水化学表达式可表示为
(5-94.5) Al_2O_3 ·(5-94.5) MnO_2 ·(0.5-40)BN，例如可以为
(20-80) Al_2O_3 ·(15-75) MnO_2 ·(5-30)BN。优选情况下，以所述高比热容基

质材料的重量为基准，所述高比热容基质材料含有 5-94.5 重量%的氧化铝，以 MnO_2 计 5-94.5 重量%的氧化锰和以及以干基计大于 0 且不超过 40 重量%例如 0.5-35 重量%的氮化硼；更优选的，所述高比热容基质材料含有 15-80 重量%的氧化铝，15-70 重量%的氧化锰和 5-30 重量%的氮化硼；更更优选的，所述高比热容基质材料含有 19-74 重量%的氧化铝，14-66 重量%的氧化锰和以及 8-26 重量%的氮化硼。所述的高比热容基质材料含有氮化硼，可以提高催化剂的耐磨损性能。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述高比热容基质材料的比表面积为 $150\text{-}350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 例如 $180\text{-}300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $200\text{-}250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $220\text{-}245\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，所述高比热容基质材料的孔体积为 0.35-0.75 例如 $0.4\text{-}0.65\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 或 0.45-0.75 或 $0.5\text{-}0.7\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，所述高比热容基质材料的平均孔直径为 3-20nm 例如为 4-18nm 或 5-15nm 或 6-13nm 或 6-8.5nm 优选为 5-13nm 或 6-11nm。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述基质材料的一种制备方法，包括下述步骤：

(1) 将铝源溶液与碱溶液在室温至 85°C 下混合成胶，并控制成胶形成的胶体的 pH 值为 7-11；

(2) 配置 pH 值为 3-7 的锰盐溶液，将锰盐溶液与尿素混合，搅拌；尿素与锰离子摩尔比为 1-5，该锰盐溶液与尿素混合的温度没有特殊要求，在室温下进行即可，搅拌的时间例如 30-60 分钟；

(3) 将步骤(1)得到的产物、步骤(2)得到的产物和氮化硼混合，在室温至 120°C 下陈化 4-72 小时；和任选的，

(4) 用水洗涤步骤(3)得到的产物，优选的，所述洗涤使洗涤后的洗涤液为中性(中性是指 pH 值为 6.5-7.5)，例如用去离子水冲洗至洗涤后的去离子水为中性，干燥，焙烧得到高比热容基质材料。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，步骤(1)中所述碱溶液的可选范围较宽，优选的，步骤(1)中所述碱溶液为含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{2-} 和 OH^- 的至少一种的碱性水溶液，更优选地，所述的碱性水溶液为包括碳酸氢铵、碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的水溶液，或者为碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种与氨水的混合溶液。优选的，所述碱溶液中碱的总浓度为 0.1-1mol/L。于一种实施方式，所述的碱溶液中， CO_3^{2-}

的浓度为 0-0.6mol/L, 例如为 0.3-0.5mol/L; OH^- 的浓度为 0-0.5mol/L, 例如为 0.2-0.35mol/L, HCO_3^{2-} 的浓度为 0-1.0mol/L 例如为 0.4-1.0mol/L。步骤(1)成胶 pH 值优选为 8-11 例如 8.5-11 或 9-10。在选用氨水时, 假设氨水全部电离, 根据计算得到的氢氧根计算氨水需要的加入量。

5 本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 所述铝源的种类的可选范围较宽, 能够溶于水的水溶性铝源均可用于本发明, 例如所述铝源可选自硝酸铝、硫酸铝和氯化铝中的一种或多种。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 步骤(2)中使特定 pH 值的锰盐溶液与尿素混合形成混合物, 所述锰盐溶液的 pH 值为 3-7 优选为 5-7。使尿素与锰盐溶液混合的条件可选范围较宽, 针对本发明, 一种实施方式, 步骤(2)中所述混合的方法包括: 在锰盐溶液中加入尿素, 于室温搅拌 40-60 分钟, 尿素和锰离子摩尔比优选在 2-4 之间。步骤(2)中所述锰盐溶液
15 可选自水溶性锰盐的水溶液, 和/或, 水溶性锰盐、锰氧化物、和/或锰氢氧化物与酸接触后形成的盐溶液。所述锰盐的种类的可选范围较宽, 能够溶于水的水溶性锰盐均可用于本发明, 所述锰盐例如硝酸锰、硫酸锰或氯化锰等中的一种或多种。锰盐溶液也可由锰氧化物和/或锰氢氧化物和/或水溶性锰盐与酸接触而制得, 所述锰氧化物例如一氧化锰、
20 四氧化三锰、三氧化二锰、二氧化锰中的一种或多种, 所述酸例如盐酸、硫酸、磷酸、硝酸中的一种或多种, 优选盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 步骤(3)中所述步骤(1)得到的产物以 Al_2O_3 计、
25 步骤(2)得到的产物以 MnO_2 计和氮化硼以干基计的重量用量比例为 (5-95) Al_2O_3 : (5-95) MnO_2 : (0.5-40)BN 例如为 (20-80) Al_2O_3 : (15-75) MnO_2 : (5-30)BN。优选的, 步骤(3)中所述步骤(1)得到的产物、步骤(2)得到的产物和氮化硼用量使制备得到的基质材料中含有 5-94.5 重量%例如 15-80 重量%或 19-74 重量%或 20-80 重量%或 19-60 重量%的氧化铝, 以 MnO_2 计 5-94.5 重量%例如 15-75 重量%或 10-70 重量%或 14-66 重量%或 19-66 重量%的氧化锰和以及以干基计大于 0 且不超过 40 重量%
30 例如 0.5-35 重量%或 5-30 重量%或 8-26 重量%的氮化硼。

本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，步骤(3)中所述陈化条件的可选范围较宽(例如所述陈化温度为室温至 120℃，陈化时间为 4-72 小时)，优选的，步骤(3)中所述陈化条件包括：陈化温度为 60-100℃，陈化时间 12-36 小时，
5 搅拌下陈化。对于搅拌的方式没有特殊要求，例如，搅拌速度可以为 50-300 转/分钟。

根据本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，所述氮化硼可选自六方氮化硼(h-BN)、立方氮化硼(c-BN)、菱方氮化硼(r-BN)和纤锌矿氮化硼(w-BN)中的一种或多
10 种。

根据本发明所述催化裂化催化剂第二种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，步骤(4)中所述干燥条件和焙烧条件的可选范围较宽。所述干燥、焙烧的方法均可参照现有技术进行，本发明对此无特殊要求。例如，步骤(4)中所述干燥条件包括：在 100-150℃下干
15 燥 6-24 小时；步骤(4)中所述焙烧条件包括：在 550-800℃例如 550-750℃下焙烧 4-8 小时。

本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料中，所述的硼化合物为氧化硼，其比热容为 1.3-2.0J/(g·K)，例如为 1.35-1.95J/(g·K)或 1.51-1.95J/(g·K)，本发明提供的高比热容介孔
20 基质材料的无水化合物组成表达式以氧化物重量比计为 $(5-94.5)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-94.5)\text{MnO}_2 \cdot (0.5-10)\text{B}_2\text{O}_3$ ，例如为 $(20-80)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-75)\text{MnO}_2 \cdot (0.5-10)\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $(20-80)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (15-75)\text{MnO}_2 \cdot (1-8)\text{B}_2\text{O}_3$ 。优选的情况下，以所述高比热容基质材料的重量为基准，所述的高比热容基质材料含有 5-94.5 重量%
25 的氧化铝、以 MnO_2 计 5-94.5 重量%的氧化锰以及以 B_2O_3 计 0.5-10 重量%的氧化硼；更优选的，所述的高比热容基质材料含有 15-80 重量%的氧化铝、以 MnO_2 计 15-80 重量%的氧化锰以及以 B_2O_3 计 0.8-8 重量%的氧化硼或者所述的高比热容基质材料含有 20-62 重量%的氧化铝、以 MnO_2 计 34-72 重量%的氧化锰以及以 B_2O_3 计 2-8 重量%的氧化硼。
30 优选的，该高比热容基质材料的比表面积为 300-500 m^2/g 例如 310-370 m^2/g 或 330-370 m^2/g ，孔容为 0.5-1.5 cm^3/g 例如 0.7-1.4 cm^3/g 或 0.6-1.3 cm^3/g 或 0.7-1.2 cm^3/g 。优选的，所述基质材料为介孔基质材料，

其平均孔径为 3-20nm 例如 5-18nm 或 8-18nm 或 7-15nm 或 8-14nm 或 10-15nm 或 10-13nm。

本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料中，所述的硼化合物为氧化硼，可以具有更高的孔体积和比表面积，并且引入氧化硼，调变了基质酸性，提高基质预裂化能力，作为催化裂化催化剂或助剂的基质材料，应用于重油催化裂化中，能降低催化裂化催化剂再生时的颗粒温度，减缓分子筛崩塌，提高催化剂的活性、抗金属污染能力及重油转化能力，降低催化剂的焦炭选择性，使催化剂流化性能良好。

10 根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料的一种制备方法包括下述步骤：

(1) 将铝源溶液与碱的溶液在室温至 85℃下混合成胶，并控制成胶得到的胶体的 pH 值为 7-11；

15 (2) 配置 pH 值为 3-7 的锰盐溶液，将所述锰盐溶液与尿素混合，搅拌例如于室温搅拌 30-60 分钟；其中尿素与锰离子摩尔比为 1-5；

(3) 将步骤(1)得到的产物、步骤(2)得到的产物混合，陈化；所述陈化例如在室温至 120℃下陈化 4-72 小时；将陈化固体产物与氧化硼源混合或将陈化固体产物洗涤后与氧化硼源混合，任选还进行反应；其中以 B₂O₃ 计的所述氧化硼源投料量与以干基计的高比热容基质材料重量比为(0.005-0.1)：1；

20 (4) 将步骤(3)得到的固体沉淀物(或称固体产物)直接干燥、焙烧或者将步骤(3)的固体沉淀物洗涤后干燥，焙烧；所述洗涤，可以用水对步骤(3)的固体产物进行洗涤，例如可以用水冲洗，使洗涤后的水呈中性。

25 根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法，制备得到的基质材料与其它方法得到本发明范围内的高比热容基质材料相比不仅具有较高的比热容，还可具有更高的平均孔径，可以具有更高的比表面积、具有更高的孔体积，将其用于高金属含量尤其高铁含量的重油催化裂化具有较高液体产品收率，较低干气及焦炭收率。与使用不含氧化硼的高比热容基质材料的催化剂相比，可以具有更高的重油转化活性，可以具有更高的汽油收率。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热

容基质材料的制备方法中，步骤(1)中所述碱溶液的可选范围较宽，优选的，步骤(1)中所述碱溶液为含有 HCO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 中至少一种的碱性水溶液，所述的碱性水溶液优选为包括碳酸氢铵、碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的水溶液，或者为包括碳酸氢铵、碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种与氨水的混合溶液。优选的，所述碱溶液中碱的总浓度为 0.1-1mol/L。优选的，所述碱溶液中， CO_3^{2-} 的浓度为 0-0.6mol/L，例如为 0.3-0.5mol/L； OH^- 的浓度优选 0-0.5mol/L，例如为 0.2-0.35mol/L， HCO_3^{2-} 的浓度为 0-1.0mol/L 例如为 0.4-1.0mol/L。在选用氨水时，假设氨水全部电离，根据计算得到的氢氧根计算氨水需要的加入量即可。成胶得到的胶体的 pH 值优选为 9-11 或 10-11。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，所述铝源的种类的可选范围较宽，能够溶于水的水溶性铝源均可用于本发明，例如所述可溶性铝盐可选自硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝和氯化铝等中的一种或多种，优选为硝酸铝、硫酸铝和氯化铝等中的一种或多种。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，步骤(2)中所述锰盐溶液可选自水溶性锰盐的水溶液，和/或，水溶性锰盐、锰氧化物、和/或锰氢氧化物与酸接触后形成的盐溶液；所述锰盐溶液的 pH 值为 3-7，优选为 5-7。优选的，步骤(2)中将锰盐溶液与尿素混合后，于室温搅拌 40-60 分钟，尿素和锰离子摩尔比在 2-4 之间。步骤(2)中所述锰盐溶液可选自水溶性锰盐的水溶液和/或锰氧化物、锰氢氧化物和/或水溶性锰盐与酸接触后形成的盐溶液。所述锰盐的种类的可选范围较宽，能够溶于水的水溶性锰盐均可用于本发明，所述水溶性锰盐例如硝酸锰、硫酸锰、磷酸锰或氯化锰等中的一种或多种。所述锰盐溶液也可由水溶性锰盐、锰氧化物和/或锰氢氧化物与酸接触而制得，所述锰氧化物例如一氧化锰、四氧化三锰、三氧化二锰、二氧化锰中的一种或多种，所述酸例如盐酸、硫酸、磷酸、硝酸中的一种或多种，优选盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式，所述高比热容基质材料的制备方法中，步骤(3)中所述陈化条件的可选范围较宽(例

如所述陈化温度为室温至 120℃, 陈化时间为 4-72 小时), 优选的, 步骤(3)中所述陈化条件包括: 陈化温度为 60-100℃, 搅拌陈化, 陈化时间为 12-36 小时。搅拌的方法为现有方法, 例如搅拌速度为 50-300 转/分钟。陈化产物的经过过滤或过滤后洗涤得到陈化固体产物。一种实施方式, 所述洗涤, 按陈化固体产物(干基): $H_2O=1$: (5-30)重量比将陈化所得陈化固体产物(也称沉淀物)与水在室温下接触 1-3 次, 每次接触 0.5-1 小时, 直至洗涤后的洗涤液为中性, 通常 pH 为 6.5-7.5。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 将陈化固体产物与硼源接触处理, 接触处理的方法可以有多种。可以将陈化产物过滤得到滤饼即陈化固体产物直接与硼源混合或者将过滤得到的滤饼洗涤后得到的陈化固体产物与硼源混合; 优选的, 所形成的混合物还进行一段时间的反应, 例如在室温至 90℃下搅拌或静置 0.2-5 小时。一种实施方式, 将陈化固体产物与水混合打浆, 其中所述陈化固体产物(按干基计): H_2O 的重量比为 1: (5-20), 再将硼源加入上述浆液中, 在室温至 90℃下静置或搅拌 0.2-5 小时, 优选 0.5-3 小时, 过滤得到固体沉淀物。也可以是将所述陈化固体产物或洗涤后的陈化固体产物与硼源按比例混合, 研磨均匀, 得到固体沉淀物。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 所述氧化硼源优选为焙烧后能够得到氧化硼的物质例如可以是硼酸铵、硼酸氢铵或硼酸中的一种或多种。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 步骤(3)中所述步骤(1)得到的产物以 Al_2O_3 计、步骤(2)得到的产物以 MnO_2 计和硼源以 B_2O_3 计的重量用量比为 (5-94.5) Al_2O_3 : (5-94.5) MnO_2 : (0.5-10) B_2O_3 例如为 (20-80) Al_2O_3 : (15-75) MnO_2 : (1-8) B_2O_3 。优选的, 所得到的高比热容基质材料中高比热容基质材料含有 5-94.5 重量%例如 15-80 重量%或 20-75 重量%或 20-62 重量%的氧化铝, 5-94.5 重量%例如 15-80 重量%或 22-72 重量%或 30-72 重量%以 MnO_2 计的氧化锰以及 0.5-10 重量%或 0.8-8 重量%或 2-8 重量%以 B_2O_3 计的氧化硼。

根据本发明提供的催化裂化催化剂第三种实施方式, 所述高比热容基质材料的制备方法中, 步骤(4)将步骤(3)得到的固体沉淀物直接进

行干燥和焙烧，或者洗涤后进行干燥和焙烧。其中所述洗涤，可以用水洗涤，例如可以与水混合后洗涤，或者用水冲洗，通常，洗涤后的固体沉淀物为中性即与水接触后水的 pH 值为 6.5-7.5。其中所述干燥、焙烧的方法均可参照现有技术进行，可选范围较宽，本发明对此无特殊要求。例如，所述干燥可以在 100-150℃ 下干燥 12-24 小时；所述焙烧，可以在 550-800℃ 例如 550-750℃ 下焙烧 4-8 小时。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，所述裂化活性组元含有 Y 型分子筛。其中，所述 Y 型分子筛的种类可以包括 NaY 经离子改性或超稳改性的各类 Y 型分子筛，所述离子改性包括稀土离子、碱土金属离子、过渡金属离子、磷改性等，超稳改性包括水热超稳、气相超稳、化学超稳等方式，例如，可以为含稀土的 Y 型分子筛例如 REHY 分子筛、含磷和稀土的 Y 型分子筛例如 DOSY 分子筛、超稳 Y 分子筛例如 DASy 分子筛、含磷和/或稀土的超稳 Y 分子筛等中的一种或多种。此外，除了 Y 型分子筛之外，任选地，所述裂化活性组元还含有第二分子筛，所述第二分子筛例如为其它八面沸石、Beta 沸石、MFI 结构分子筛(如 ZRP-1 分子筛)和丝光沸石中的一种或多种。其中，以所述裂化活性组元的总重量为基准，所述 Y 型分子筛的含量可以为 75 重量%以上，优选为 90 重量%以上，更优选为 95 重量%以上；所述第二分子筛的含量(其它八面沸石、Beta 沸石、MFI 结构分子筛和丝光沸石的总含量)可以为 25 重量%以下，优选为 10 重量%以下，更优选为 5 重量%以下。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，所述粘土可以为现有的各种能够用于催化裂化催化剂中的粘土，例如，可以选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、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几种。

根据本发明提供的催化裂化催化剂，所述粘结剂可以为现有的各种能够用于催化裂化催化剂中的粘结剂，例如，可以选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或几种。

此外，所述催化裂化催化剂还可以含有外加稀土。所述外加稀土可以是在制备所述催化裂化催化剂的过程中通过额外加入氯化稀土而形成的。在所述催化裂化催化剂中，所述外加稀土通常以稀土氧化物(RE_2O_3)的形式存在。以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，以稀

土氧化物计的所述外加稀土的含量可以为 0-3 重量%，优选为 0.5-2 重量%。其中，所述外加稀土中的稀土元素是指催化裂化催化剂领域中涉及的各种常规的稀土元素，例如可以为镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟等。

- 5 本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法包括将裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂混合打浆，然后再依次进行喷雾干燥、洗涤、过滤和干燥。此外，当所述催化裂化催化剂还含有外加稀土时，本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法还包括将所述氯化稀土与所述裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂一起混合
10 打浆，然后再依次进行喷雾干燥、洗涤、过滤和干燥。

- 根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，将所述裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂以及选择性含有的氯化稀土混合打浆，以及后续的喷雾干燥、洗涤、过滤和干燥，这些工序的实施方法均可采用常规的方法实施，它们的具体实施方法例如在
15 CN1916166A、CN1098130A、CN1362472A、CN1727442A、CN1132898C 和 CN1727445A 中都有详尽的描述，这里一并引入本发明中以作参考。此外，一般地，在所述喷雾干燥之后、洗涤之前，所述催化裂化催化剂的制备方法通常还包括将喷雾干燥产物进行焙烧的步骤。所述焙烧的条件通常包括焙烧温度可以为 500-700℃，焙烧时间可以为 1-4 小时。
20 此外，本发明还提供了上述催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

- 本发明提供的所述催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用方法，包括将所述催化裂化催化剂与重油接触反应的步骤，所述的重油例如减压渣油、减压瓦斯油、常压渣油、常压瓦斯油、脱沥青油中的一种
25 或多种。所述接触反应的反应条件，包括：反应温度为 480-530℃，剂油比(重量比)为 3-10，反应时间为 0.1-5 秒。

- 在本发明的一种实施方案中，重油满足以下条件中的一个或多个或全部：(a)比重(20℃) 0.82-0.95，优选大于 0.91 并且不大于 0.95；(b)碳含量 85wt%-89wt%；(c)氢含量 10wt%-13wt%；(d)硫含量 0.1%-4wt%；
30 (e)凝固温度为-10 至 40℃。

具体来说，本发明提供了下述技术方案：

1. 一种高比热容基质材料，其含有至少 5 重量%的氧化锰，所述

高比热容基质材料温度为 1000K 的比热容为 1.3-2.0J/(g·K)。

2. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述高比热容基质材料含有以 Al_2O_3 计 5-95 重量%、例如 19.6-74.8 重量%的氧化铝，以 MnO_2 计 5-95 重量%、例如 15.3-71.8 重量%的氧化锰，以及以干基计 0-40 重量%、0-25.2 重量%的硼化合物；例如所述高比热容基质材料含有以 Al_2O_3 计 19.6-74.8 重量%的氧化铝，以 MnO_2 计 15.3-71.8 重量%的氧化锰，以及以干基计 0-25.2 重量%的硼化合物。

3. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述的高比热容基质材料中，所述的硼化合物为氮化硼和/或氧化硼。

4. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述高比热容基质材料的比表面积为 $150\text{-}500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，例如 $200\text{-}400\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，如 $221\text{-}365\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

5. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述高比热容基质材料的孔体积为 $0.3\text{-}1.5\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，例如 $0.35\text{-}1.2\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，例如 $0.38\text{-}1.17\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

6. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述高比热容基质材料的平均孔直径为 3-20nm，例如 5-15nm，如 6.4-13.6nm。

7. 按照前述技术方案中任一项所述的高比热容基质材料，其中，所述高比热容基质材料的 XRD 图谱，在 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$ 处峰的强度比为 1:(3-10)。

8. 按照前述技术方案 1-7 中任一项所述的高比热容基质材料的制备方法，包括下述步骤：

(1) 使铝源与碱混合成胶，得到含铝胶体，所得含铝胶体的 pH 值为 7-11；

(2) 使 pH 值为 3-7 的锰盐溶液与尿素混合，得到锰源溶液；

(3) 使含铝胶体、锰源溶液、任选的硼化合物形成混合物；和任选的

(4) 洗涤和/或干燥和/或焙烧。

9. 按照技术方案 8 中所述的制备方法，其中，所述使铝源与碱混合成胶包括：将铝源溶液、碱的溶液混合，形成温度为室温至 85°C 、pH 值为 7-11 的胶体。

10. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，所述铝源溶液中氧化铝的浓度为 150-350gAl₂O₃/L，碱的溶液中碱的浓度为 0.1-1 mol/L。

11. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，
5 其中，所述的铝源选自硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝、氯化铝和其混合物；所述的碱选自可溶于水的碳酸盐、可溶于水的碳酸氢盐、可溶于水的氢氧化物、和其混合物。

12. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，所述碱的溶液选自含有 CO₃²⁻、HCO₃⁻和 OH⁻中的一种或多种的
10 碱性水溶液，所述碱的溶液中 CO₃²⁻的浓度为 0-0.6mol/L，OH⁻的浓度为 0-0.5 mol/L，HCO₃⁻的浓度为 0-1mol/L，前提是 CO₃²⁻的浓度、OH⁻的浓度、和 HCO₃⁻的浓度之和不为零，其中 CO₃²⁻的浓度、OH⁻的浓度、和 HCO₃⁻的浓度是通过将用于形成碱性水溶液的碱中的阴离子基团的摩尔量(mol)除以碱性水溶液的体积(L)而得到的。

13. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，步骤(2)中，尿素与锰离子摩尔比为 1-5，例如为 2-4，所述锰盐
15 溶液中锰盐的浓度以 MnO₂ 计可以为 50-500g·L⁻¹。

14. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，步骤(2)中，在所述锰盐溶液中加入尿素，然后在室温搅拌 30-60
20 分钟，得到锰源溶液。

15. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，所述的硼化合物为氮化硼和/或氧化硼和/或氧化硼前驱体。

16. 按照技术方案 16 所述的催化裂化催化剂，其中，所述的氮化硼为六方氮化硼、立方氮化硼、菱方氮化硼和纤锌矿氮化硼中的一种
25 或多种；所述氧化硼前驱体为硼酸铵、硼酸氢铵和硼酸中的一种或多种。

17. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，步骤(3)中，在将含铝胶体、锰源溶液混合后还包括陈化的过程，所述陈化温度为室温至 120℃，陈化时间为 4-72 小时，在搅拌下陈化
30 或静置陈化；优选的，所述陈化在搅拌下进行，陈化温度为 60-100℃，陈化时间为 12-36 小时。

18. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，

其中，所述的硼化合物为氮化硼；步骤(3)使含铝胶体、锰源溶液、硼化合物形成混合物的方法如下：将含铝胶体、锰源溶液和硼化合物混合，陈化。

19. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，所述的硼化合物为氧化硼和/或氧化硼的前身物，步骤(3)所述使含铝胶体、锰源溶液、硼化合物形成混合物的方法如下：将含铝胶体、锰源溶液混合，陈化，任选洗涤，然后与硼化合物混合。

20. 按照技术方案 8 至前一项技术方案中任一项所述的制备方法，其中，步骤(4)中所述焙烧温度 500℃-900℃，焙烧时间为 4-8 小时。

21. 一种催化裂化催化剂，其中所述催化裂化催化剂含有包括 Y 型分子筛的裂化活性组元、前述技术方案 1-7 中任一项所述的高比热容基质材料或通过前述技术方案 8-20 中任一项所述的制备方法得到的高比热容基质材料、粘土和粘结剂。

22. 按照前述技术方案 21 所述的催化裂化催化剂，其中，以所述催化裂化催化剂的总重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 1-60 重量%的裂化活性组元、1-50 重量%的高比热容基质材料、1-70 重量%的粘土和 1-70 重量%的粘结剂，或者，以所述催化裂化催化剂的总重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 10-50 重量%的裂化活性组元、5-40 重量%的高比热容基质材料、10-60 重量%的粘土和 10-60 重量%的粘结剂，其中催化裂化催化剂的质量为 100 重量%。

23. 按照技术方案 21 至前一项技术方案中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述裂化活性组元含有 Y 型分子筛。

24. 按照技术方案 21 至前一项技术方案中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述裂化活性组元还含有第二分子筛，所述第二分子筛为八面沸石、Beta 沸石、MFI 结构分子筛和丝光沸石中的一种或多种。

25. 按照技术方案 21 至前一项技术方案中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，以所述裂化活性组元的总重量为基准，所述 Y 型分子筛的含量为 75 重量%以上，所述第二分子筛的含量为 25 重量%以下。

26. 按照技术方案 21-25 中任一项所述的催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将所述裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂混合打浆，然后再依次进行喷雾干燥、焙烧、洗涤、过滤和干

燥。

27. 按照技术方案 21-25 中任一项所述的催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

5 以下制备例、对比制备例、实施例和对比例中使用的原料如下：

盐酸由北京化工厂生产，化学纯，浓度为 36 重量%；

钠水玻璃为市售， SiO_2 浓度为 26.0 重量%，模数为 3.2；

高岭土为苏州高岭土公司产品，固含量为 74.0 重量%；

拟薄水铝石为山东铝厂工业产品，固含量为 62.0 重量%；

10 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%；

DASY 分子筛(固含量为 92.0 重量%， RE_2O_3 为 1.8 重量%， Na_2O 为 1.0 重量%，结晶度 60%)、ZRP-1 分子筛(固含量为 97.8 重量%， Na_2O 为 1.1 重量%，结晶度 70%)、REHY 分子筛(固含量为 88.0 重量%， RE_2O_3 为 5.0 重量%， Na_2O 为 0.9 重量%，结晶度 65%)、Beta 分子筛(固含量为 95.2 重量%， Na_2O 为 1.2 重量%，结晶度 60%)、DOSY 分子筛(固含量为 93.5 重量%， RE_2O_3 为 8.0 重量%， Na_2O 为 0.8 重量%，结晶度 80%)、HSY 分子筛(固含量 91.5 重量%， RE_2O_3 为 10.5 重量%， Na_2O 为 0.9 重量%，结晶度 85%)均由中国石化催化剂齐鲁分公司生产；

20 氯化稀土购自包钢稀土高科技股份有限公司，其中的稀土元素为 La 和 Ce。

下面通过实施例对本发明予以进一步说明，但并不因此而限制本发明。

本发明中，剂油比指的是催化剂与原料油的质量比。

25 本发明中，如未特别说明，ppm 为以重量计的 ppm。

所用 BN，为六方氮化硼。

在各实施例和对比例中，样品中 Al_2O_3 、 MnO_2 、B、N、Fe 的含量用 X 射线荧光法测定(参见《石油化工分析方法(RIPP 实验方法)》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版)。样品物相采用 X 射线衍射法测定。样品比表面积、孔体积、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。

制备例 1

本制备例说明本发明提供的高比热容基质材料的制备过程。

将浓度 300gAl₂O₃/L 的 Al₂(SO₄)₃ 溶液与 CO₃²⁻浓度为 0.10mol/L 的碳酸铵溶液在 20℃ 下混合成胶，所得胶体 pH 值=7.5，得到浆液 A。向浓度 450gMnO₂/L 的 MnCl₂ 溶液中加入盐酸，控制 pH 值=3.5，然后向溶液中
5 加入尿素，尿素与锰离子摩尔比为 2，室温下搅拌 30 分钟，得到溶液 B。将溶液 B 加入浆液 A 中，80℃ 下搅拌陈化 4 小时，待体系温度降至室温，用去离子水冲洗至洗涤后的水为中性，于 120℃ 下干燥 12 小时得基质材料前驱体，然后于 550℃ 下焙烧 6 小时，随炉冷却至室温得到本发明提供的高比热容基质材料，记为 AM-1。AM-1 的配比、
10 制备条件参数、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 1 中。

AM-1 的 X 射线衍射谱图如图 1 所示，其中 2θ 角为 18±0.5° 和 2θ 角为 37±0.5° 处具有特征峰，二者的强度比(I₁/I₂)为 1:5.2；其元素分析化学组成表达式(按照重量计)为 60.5MnO₂·39.5Al₂O₃；比热容 1.36J/(g·K)，比表面积 238m²/g，孔容 0.38cm³/g，平均孔径 6.4nm。

15 制备例 2-4

制备例 2-4 用于说明本发明提供的高比热容基质材料的制备过程。

按照制备例 1 的方法制备高比热容基质材料 AM-2 至 AM-4，不同的是原料配比、制备条件参数、产品的元素组成、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 1 中，其中溶液 B 加入浆液 A 中，然后加入氮
20 化硼，再进行所述陈化。

制备例 5

实施例 5 用于说明本发明提供的高比热容基质材料的制备过程。

将浓度 350gAl₂O₃/L 的 Al(NO₃)₃ 溶液与 CO₃²⁻浓度为 0.1mol/L(碳酸铵)、OH⁻浓度为 0.1mol/L(氨水)的溶液在温度为 25℃ 下混合成胶，控制
25 pH 值为 10.5，得到浆液 A。将 Mn₃O₄ 与盐酸、水混合，得到浓度 116.5gMnO₂/L 的氯化锰溶液，控制 pH 值=6，然后向溶液中加入尿素，尿素与锰离子摩尔比为 3，室温下搅拌 40 分钟，得到溶液 B。将溶液 B、145.6gBN(固含量 80 重量%)加入浆液 A 中，60℃ 下搅拌陈化 24 小时，待体系温度降至室温，用去离子水冲洗至洗涤后的水呈中性，于
30 120℃ 下干燥 12 小时得基质材料前驱体，然后于 650℃ 下焙烧 4 小时，随炉冷却至室温得到本发明提供的高比热容基质材料，记为 AM-5。AM-5 的配方、制备参数、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表

1 中。

AM-5 的 X 射线衍射谱图同图 1, 其中 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$ 处具有特征峰, 二者的强度比 1:6.6; AM-5 的化学组成表达式按重量计为 $20.6\text{MnO}_2\cdot 59.4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19.4\text{BN}$; 比热容 $1.48\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 比表面
5 积 $243\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.46\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 7.6nm 。

制备例 6

制备例 6 用于说明本发明提供的高比热容基质材料的制备过程。

按照制备例 5 的方法制备基质材料 AM-6, 不同的原料配比、制备
10 条件参数, 其组成、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 1 中,
其中成胶用的碱溶液中 CO_3^{2-} 浓度为 0.2mol/L , OH^- 浓度为 0.15mol/L 。

AM-2 至 AM-6 的 X 射线衍射谱图参见图 1 所示, 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$
和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$ 处具有峰。

对比制备例 1

使用去离子水分别配制浓度为 $350\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和浓
15 度为 $525\text{gMnO}_2/\text{L}$ 的硝酸锰溶液, 混合均匀, 得到溶液 A。配制碳酸氢
铵溶液, 控制 $\text{PH}=10.0$, 记为溶液 B。连续搅拌下将溶液 A 和溶液 B
混合, 得到母液 C, 混合过程中通过控制溶液 B 的加入量控制母液 C
的 PH 为 8-9。混合完毕后 180°C 下陈化 20 小时, 待体系温度降至室温,
用去离子水冲洗至中性, 于 120°C 下干燥 12 小时得锰铝基质前驱体,
20 然后于 1000°C 下焙烧 4 小时, 随炉冷却至室温得到对比基质材料, 记
为 DAM-1。

DAM-1 的 X 射线衍射谱图, 其中 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$
处具有特征峰, 二者的强度比为 1: 1.9; DAM-1 的元素分析化学组成
表达式为 $60.6\text{MnO}_2\cdot 39.4\text{Al}_2\text{O}_3$; 比热容 $0.62\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 比表面积 $224\text{m}^2/\text{g}$,
25 孔容 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 5.5nm 。

对比制备例 2

将浓度 $350\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液与碳酸铵混合成胶, 控制
 $\text{pH}=10.0$, 得到浆液 A。将浓度 $209.7\text{gMnO}_2/\text{L}$ 的 MnSO_4 溶液加入浆液
A, 室温下搅拌 30 分钟, 得到浆液 B。将 95.4g 氮化硼(固含量 80 重量
30 %)加入浆液 B 中, 80°C 下陈化 24 小时, 待体系温度降至室温, 用去离
子水冲洗至中性, 于 120°C 下干燥 12 小时得锰铝基质前驱体, 然后于
 900°C 下焙烧 6 小时, 随炉冷却至室温得到对比基质材料的样品, 记为

DAM-2。

DAM-2 的元素分析化学组成表达式以重量计为 $33.3\text{MnO}_2 \cdot 54.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11.7\text{BN}$ ；比热容 $0.85\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ，比表面积 $219\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径 4.6nm 。

5 表 1

	制备例 1	制备例 2	制备例 3	制备例 4	制备例 5	制备例 6
浆液 A						
铝源类型	硫酸铝	硫酸铝	硝酸铝	硝酸铝	硝酸铝	硫酸铝
铝源溶液浓度(以 Al_2O_3 计)/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	300	350	350	150	350	350
碱类型	碳酸铵	碳酸铵	碳酸氢铵	碳酸氢铵	碳酸铵+氨水	碳酸铵+氨水
碱溶液浓度(以阴离子计)/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.50	0.40	0.95	0.20	0.35
成胶 pH 值	7.5	11	8.5	10.5	10.5	11
成胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	20	25	65	40	75	30
溶液 B						
锰源类型	氯化锰	硫酸锰	硝酸锰	氯化锰	Mn_3O_4	MnO_2
锰盐溶液浓度(以 MnO_2 计)/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	450	400	455	487.5	116.5	70
酸类型	盐酸				盐酸	硫酸
锰盐溶液 pH	3.5	7	7	7	6	5
尿素: Mn(摩尔比)	2	3	2.5	4	3	3.5
BN(以干基计)/g	0	250	70	112.5	116.5	46.7
陈化条件	80 $^{\circ}\text{C}$ /4 小时	80 $^{\circ}\text{C}$ /24 小时	60 $^{\circ}\text{C}$ /30 小时	60 $^{\circ}\text{C}$ /60 小时	60 $^{\circ}\text{C}$ /24 小时	80 $^{\circ}\text{C}$ /24 小时
焙烧条件	550 $^{\circ}\text{C}$ /6 小时	600 $^{\circ}\text{C}$ /6 小时	750 $^{\circ}\text{C}$ /4 小时	700 $^{\circ}\text{C}$ /4 小时	650 $^{\circ}\text{C}$ /4 小时	600 $^{\circ}\text{C}$ /6 小时
高比热容基质材料						
MnO_2 /重量%	60.5	39.5	52.9	65.4	20.6	15.3
Al_2O_3 /重量%	39.5	35.3	39.1	19.6	59.4	73.9

	制备例 1	制备例 2	制备例 3	制备例 4	制备例 5	制备例 6
BN/重量%	0	25.2	8.0	14.6	19.4	10.8
I ₁ /I ₂	1:5.2	1:10	1:8.5	1:3.5	1:6.6	1:7.2
比热容/J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	1.36	1.95	1.62	1.39	1.48	1.44
比表面/m ² ·g ⁻¹	238	250	235	221	243	239
孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	0.38	0.42	0.63	0.54	0.46	0.52
平均孔直径/nm	6.4	6.7	10.7	9.8	7.6	8.7

注：表 1、4 中，I₁/I₂ 为 XRD 图谱中 2θ 角 18±0.5°峰强度与 2θ 角 37±0.5°峰强度比

实施例 1

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

5 将以干基计的 20 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆(浆液固含量为 15 重量%)，并向得到的浆液中加入盐酸胶溶，酸铝比(36 重量%盐酸与以氧化铝计拟薄水铝石重量比)为 0.20: 1，然后温度升至 65℃酸化 1 小时，接着分别加入以干基计的 28 重量份高岭土的浆液(固含量为 25 重量%)、以干基计的 13 重量份的铝溶胶以及以干基计的 10 重量份的由制备例 1 制备的高比热容基质材料 AM-1 的浆液(固含量为 18 重量%)，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 29 重量份的所述 DASY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄溶液洗涤(其中，(NH₄)₂SO₄: 微球催化剂: H₂O=0.05: 1: 10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C1，其中，以所述催化裂化催化剂 C1 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C1 中含有 10 重量%的高比热容基质材料、29 重量%的 DASY 分子筛、28 重量%的高岭土、33 重量%的 Al₂O₃ 粘结剂。

20 对比例 1

该对比例用于说明参比的催化裂化催化剂及其制备方法。

按照实施例 1 的方法制备催化裂化催化剂，不同的是，将由制备例 1 制备的高比热容基质材料 AM-1 用相同重量份的由对比制备例 1 制备的基质材料 DAM-1 代替，得到参比催化裂化催化剂 CB1，其中，25 以所述参比催化裂化催化剂 CB1 的总重量为基准，所述参比催化裂化

催化剂 CB1 中含有 10 重量%的对比基质材料、29 重量%的 DASY 分子筛、28 重量%的高岭土、33 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

对比例 2

该对比例用于说明参比的催化裂化催化剂及其制备方法。

- 5 按照实施例 1 的方法制备催化裂化催化剂，不同的是，将由制备例 1 制备的高比热容基质材料 AM-1 用相同重量份的由对比制备例 1 制备的基质材料 DAM-2 代替，得到参比催化裂化催化剂 CB2，其中，以所述参比催化裂化催化剂 CB2 的总重量为基准，所述参比催化裂化催化剂 CB2 中含有 10 重量%的对比基质材料、29 重量%的 DASY 分子筛、28 重量%的高岭土、33 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

对比例 3

该对比例用于说明参比的催化裂化催化剂及其制备方法。

- 15 按照实施例 1 的方法制备催化裂化催化剂，不同的是，不加入高比热容基质材料 AM-1，而将高比热容基质材料 AM-1 用相同干基重量的高岭土替代，得到参比催化裂化催化剂 CB3，其中，以所述参比催化裂化催化剂 CB3 的总重量为基准，所述参比催化裂化催化剂 CB3 中含有 29 重量%的 DASY 分子筛、38 重量%的高岭土、33 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 2

- 20 该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

- 将以干基计的 20 重量份的高岭土与去离子水混合打浆(浆液固含量 40 重量%)，再加入以干基计的 20 重量份的拟薄水铝石，并向得到的浆液中加入盐酸胶溶，酸铝比(重量)为 0.20: 1，然后将温度升至 65℃酸化 1 小时，接着分别加入以干基计的 5 重量份的铝溶胶、以干基计的 30 重量份的由制备例 2 制备的高比热容基质材料 AM-2 的浆液(固含量为 20 重量%)，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 20 重量份的 DASY 分子筛、以干基计的 5 重量份的 ZRP-1 分子筛的混合浆液(固含量为 35 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C2，其中，以所述催化裂化催化剂 C2 的总重量

为基准，所述催化裂化催化剂 C2 中含有 30 重量%的高比热容基质材料、20 重量%的 DASY 分子筛、5 重量%的 ZRP-1 分子筛、20 重量%的高岭土、25 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 3

5 该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 28 重量份高岭土与去离子水混合打浆(浆液固含量 40 重量%)，再加入以干基计的 25 重量份的拟薄水铝石，并向得到的浆液中加入盐酸进行胶溶，酸铝比(重量比)为 0.20: 1，然后将温度升至 65℃酸化 1 小时，接着分别加入以干基计的 20 重量份的由制备例 3 制
10 备的高比热容基质材料 AM-3 的浆液(固含量为 25 重量%)和以干基计 5 重量份的铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 15 重量份的所述 REHY 分子筛与以干基计的 5 重量份的所述 Beta 分子筛的混合浆液(固含量为 35 重量%)以及以稀土氧化物计的 2 重量份的氯化稀土溶液，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化
15 剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C3，其中，以所述催化裂化催化剂 C3 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C3 中含有 20 重量%的高比热容基质材料、15 重
20 量%的 REHY 分子筛、5 重量%的 Beta 分子筛、28 重量%的高岭土、30 重量%的 Al_2O_3 粘结剂、2 重量%的氧化稀土。

实施例 4

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 40 重量份的高岭土与以干基计的 15 重量份的铝溶
25 胶以及以干基计的 15 重量份的由制备例 4 制备的高比热容基质材料 AM-4 的浆液(固含量为 20 重量%)混合打浆，搅拌 120 分钟，之后再向其中加入以干基计的 30 重量份的所述 DOSY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中，
30 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C4，其中，以所述催化裂化催化剂 C4 的总重量为基准，

所述催化裂化催化剂 C4 中含有 15 重量%的高比热容基质材料、30 重量%的 DOSY 分子筛、40 重量%的高岭土、15 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 5

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

5 (1)制备硅溶胶:

将 1.7L 盐酸用 8.0kg 脱阳离子水进行稀释, 将 7.7kg 钠水玻璃用 8.0kg 脱阳离子水进行稀释, 搅拌下将稀释过的钠水玻璃缓慢加入上述盐酸稀溶液中, 得到 SiO_2 浓度为 7.8 重量%、pH 值为 2.8 的硅溶胶。

(2)制备催化裂化催化剂:

10 在以干基计的 20 重量份的上述硅溶胶中加入以干基计的 10 重量份的高岭土, 搅拌 1 小时后加入以干基计的 40 重量份的由制备例 5 制备的高比热容基质材料 AM-5 的浆液(固含量为 18 重量%)混合打浆, 之后再向其中加入以干基计的 30 重量份的所述 DASYS 分子筛浆液(固含量为 30 重量%), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 接着用去离子水淋洗并过滤, 之后再于 110℃ 下烘干, 得到催化裂化催化剂 C5, 其中, 以所述催化裂化催化剂 C5 的总重量为基准, 所述催化裂化催化剂 C5 中含有 40 重量%的高比热容基质材料、30 重量%的 DASYS 分子筛、10 重量%的高岭土、20 重量%的 SiO_2 粘结剂。

实施例 6

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

25 将以干基计的 40 重量份的高岭土与以干基计的 15 重量份的铝溶胶以及以干基计的 15 重量份的由制备例 6 制备的高比热容基质材料 AM-6 的浆液(固含量为 20 重量%)混合打浆, 搅拌 120 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 30 重量份的所述 HSY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃ 下焙烧 1 小时, 再在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 接着用去离子水淋洗并过滤, 之后再于 110℃ 下烘干, 得到催化裂化催化剂 C6, 其中, 以所述催化裂化催化剂 C6 的总重量为基准, 所述催化裂化催化剂 C6 中含有 15 重量%的高比热容基质材料、30 重

量%的 HSY 分子筛、40 重量%的高岭土、15 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 7-12

实施例 7-12 用于说明本发明提供的催化裂化催化剂性能的测试。

将上述制备的催化裂化催化剂 C1-C6 分别采用 Mitchell 方法浸渍污染铁 5000ppm、镍 5000ppm、钒 5000ppm，即以环烷酸钒为钒源、环烷酸镍为镍源、环烷酸铁为铁源，甲苯为溶剂，制备含金属溶液，催化剂在含金属溶液中浸渍，然后烘干，再在约 600℃下焙烧除去有机质。在 780℃、100%水蒸气条件下老化处理 6 小时，在小型固定流化床上进行裂化性能评价，每个样品的评价过程进行了五次反应-再生循环，即同一个催化剂不卸出的情况下连续进行五次原料油反应和再生过程，取最后一次反应的结果作为催化剂裂化性能评价结果。重油微反的评价条件为：剂油比 5(重量比)，样品装量 9g，反应温度 520℃，WHSV 为 8 小时⁻¹，进油时间 70 秒，再生温度 720℃，原料油为减压瓦斯油。原料油性质如表 2 所示。评价结果列于表 3 中。

对比例 4-6

将上述制备的催化裂化参比剂 CB1-CB3 按照实施例 7-12 同的方法进行性能测试，评价结果列于表 3 中。

表 2

原料油性质	
密度(20℃), g/cm ³	0.9154
折光(70℃)	1.4717
凝固点, °C	37
残炭, m%	4.3
四组分组成, m%	
饱和烃	63.1
芳烃	21.2
胶质	14.9
沥青质	0.8
元素组成, m%	
C	85.95
H	12.78

原料油性质	
S	0.62
N	0.65
金属元素, (ppm)	
Ca	21.4
Fe	30.6
Mg	0.6
Na	1.5
Ni	7.4
V	11.8
Pb	2.1

表 3

实施例编号	7	对比例 4	对比例 5	对比例 6	8	9	10	11	12
催化剂	C1	CB1	CB2	CB3	C2	C3	C4	C5	C6
转化率/w%	65.19	61.87	62.03	62.47	65.83	64.71	66.78	66.23	64.66
产物收率									
干气/w%	1.29	2.28	1.71	1.48	1.31	1.22	1.43	1.30	1.20
液化气/w%	12.12	9.86	10.03	10.23	12.55	12.45	12.61	12.58	12.17
汽油/w%	46.52	44.35	44.86	45.21	46.79	46.03	47.28	46.94	46.24
柴油/w%	19.49	20.16	19.92	19.73	18.64	19.71	18.99	19.07	19.85
油浆/w%	15.32	17.97	18.05	17.80	15.53	15.58	14.23	14.70	15.49
焦炭/w%	5.26	5.38	5.43	5.55	5.18	5.01	5.46	5.41	5.05
总液收/w%	78.13	74.37	74.81	75.17	77.98	78.19	78.88	78.59	78.26
干气选择性	1.98	3.69	2.76	2.36	1.99	1.89	2.14	1.96	1.86
焦炭选择性	8.07	8.70	8.75	8.88	7.87	7.74	8.18	8.17	7.81
H ₂ /CH ₄	0.11	0.2	0.17	0.16	0.13	0.11	0.14	0.12	0.1

表 3 和表 5 中, w%为重量%, H₂/CH₄为重量比。

本发明中, 转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率、总液收(又称总液体产品收率)=汽油收率+柴油收率+液化气收率、
5 焦炭选择性=焦炭收率/转化率、干气选择性=干气收率/转化率。

制备例 B1

本实例说明本发明提供的高比热容介孔基质材料的制备过程。

将浓度 350gAl₂O₃/L 的 Al₂(SO₄)₃ 溶液与 CO₃²⁻浓度为 0.10mol/L 的碳酸铵溶液于 30℃ 下混合成胶，控制 pH 值=7.5，得到浆液 BA。向浓度 145gMnO₂/L 的 MnCl₂ 溶液中加入尿素，尿素与锰离子摩尔比为 2，
5 室温下搅拌 30 分钟，得到溶液 BB。将溶液 BB 加入浆液 BA 中，80℃、搅拌下陈化 24 小时，待体系温度降至室温，然后将过滤所得固体沉淀物按固体沉淀物(干基): H₂O = 1: 10 的重量比与水混合打浆，并按 B₂O₃: 高比热容基质材料干基 = 0.01:1 的重量比加入硼酸铵，再于
10 50℃ 下搅拌 2 小时，过滤，将固体沉淀物按沉淀物(干基): H₂O=1: 8 重量比在室温下交换 3 次，每次交换 0.5 小时，得到的洗涤后的固体沉淀物为中性，然后于 120℃ 下干燥 12 小时得基质材料前驱体，然后于 550℃ 下焙烧 6 小时，随炉冷却至室温得到本发明提供的高比热容基质材料，记为 BAM-1。BAM-1 的配方、制备参数、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 4 中。

15 BAM-1 的元素分析化学组成表达式以重量计为 29.7MnO₂·69.2Al₂O₃·1.1B₂O₃；比热容 1.3J/(g·K)，比表面积 310m²/g，孔容 0.65cm³/g，平均孔径 8.4nm。

制备例 B2-B4

制备例 B2-B4 用于说明本发明提供的高比热容介孔基质材料的制
20 备过程。

按照制备例 B1 的方法制备高比热容介孔基质材料 BAM-2 至 BAM-4，不同的是配方、制备参数，其元素组成、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 4 中。

制备例 B5

25 制备例 B5 用于说明本发明提供的高比热容介孔基质材料的制备过程。

将浓度 350gAl₂O₃/L 的 Al(NO₃)₃ 溶液与 CO₃²⁻浓度为 0.30mol/L 的碳酸铵、OH⁻浓度为 0.1mol/L 的氨水溶液混合成胶，控制 pH=10.5，得到浆液 BA。将 Mn₃O₄ 与盐酸、水混合，得到浓度 201.7gMnO₂/L 的氯化锰溶液，控制 pH 值=6，然后向溶液中加入尿素，尿素与锰离子摩尔
30 比为 3，室温下搅拌 40 分钟，得到溶液 BB。将溶液 BB 加入浆液 BA 中，60℃ 下搅拌陈化 24 小时，待体系温度降至室温，然后将过滤所得

- 固体沉淀物按沉淀物(干基): $\text{H}_2\text{O} = 1: 10$ 的重量比与水混合打浆, 并按 B_2O_3 : 所得到的高比热容基质材料干基 = 0.01: 1 的重量比加入硼酸铵, 再于 50°C 下搅拌 2 小时, 过滤、水洗(即用水洗涤), 然后于 120°C 下干燥 12 小时得基质材料前驱体, 然后于 650°C 下焙烧 4 小时, 随
- 5 炉冷却至室温得到本发明提供的基质材料, 记为 BAM-5。BAM-5 的配方、制备参数、比热容、比表面积、孔容及平均孔径列于表 4 中。

BAM-5 的元素分析化学组成表达式以重量计为 $34.8\text{MnO}_2 \cdot 60.4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{B}_2\text{O}_3$; 比热容 $1.43\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$, 比表面积 $338\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.94\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 11.1nm 。

10 制备例 B6

制备例 B6 用于说明本发明提供的高比热容介孔基质材料的制备过程。

按照制备例 B5 的方法制备基质材料 BAM-6, 不同的是配方、制备参数, 其元素组成、比表面积、孔容及平均孔径列于表 4 中。

15 表 4

制备例	B1	B2	B3	B4	B5	B6
浆液 BA						
铝源类型	硫酸铝	硫酸铝	硝酸铝	硝酸铝	硝酸铝	硫酸铝
铝源溶液浓度(以 Al_2O_3 计)/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	350	350	350	150	350	350
碱类型	碳酸铵	碳酸铵	碳酸氢铵	碳酸氢铵	碳酸铵+氨水	碳酸铵+氨水
碱溶液浓度(以阴离子计)/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.50	0.40	0.95	0.30	0.35 (CO_3^{2-} 浓度 0.2, OH^- 浓度 0.15)
成胶 pH	7.5	11	10	10.5	10.5	11
溶液 BB						
锰源类型	氯化锰	硫酸锰	硝酸锰	氯化锰	Mn_3O_4	MnO_2
锰盐溶液浓度(以 MnO_2 计)/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	145	267.3	481.25	540	201.7	104.3
酸类型					盐酸	硫酸
锰盐溶液 pH	7	7	7	7	6	5

制备例	B1	B2	B3	B4	B5	B6
尿素: Mn(摩尔比)	2	3	2.5	4	3	3.5
硼源类型	硼酸铵	硼酸	硼酸氢铵	硼酸	硼酸铵	硼酸
硼源溶液浓度(以 B ₂ O ₃ 计)/g·L ⁻¹	5	19	43.75	60	27.8	13.6
陈化条件	80℃/24 小时	80℃/24 小时	60℃/30 小时	60℃/24 小时	60℃/24 小时	80℃/24 小时
焙烧条件	550℃/6 小时	600℃/6 小时	750℃/4 小时	700℃/4 小时	650℃/4 小时	600℃/6 小时
高比热容基质材料						
MnO ₂ /重量%	29.7	42.1	54.6	71.8	34.8	22.3
Al ₂ O ₃ /重量%	69.2	55.6	40.3	20.2	60.4	74.8
B ₂ O ₃ /重量%	1.1	2.3	5.1	8	4.8	2.9
比热容/J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	1.3	1.45	1.51	1.92	1.43	1.32
比表面/m ² ·g ⁻¹	310	352	365	345	338	331
孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	0.65	0.78	1.06	1.17	0.94	0.85
平均孔直径/nm	8.4	8.9	11.6	13.6	11.1	10.3
I ₁ /I ₂	1:3.8	1:6.5	1:7.2	1:9.4	1:6.1	1:4.2

实施例 13

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 13 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆(浆液固含量为 15 重量%), 并向得到的浆液中加入盐酸胶溶, 酸铝比(重量比)为 0.20: 1, 然后将温度升至 65℃酸化 1 小时, 接着分别加入以干基计的 35 重量份高岭土的浆液(固含量为 25 重量%)、以干基计的 5 重量份的铝溶胶以及以干基计的 15 重量份的由制备例 B1 制备的高比热容基质材料 BAM-1 的浆液(固含量为 18 重量%), 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 32 重量份的所述 DASY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄溶液洗涤(其中, (NH₄)₂SO₄: 微球催化剂: H₂O=0.05: 1: 10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重

量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃ 下烘干，得到催化裂化催化剂 C19，其中，以所述催化裂化催化剂 C19 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C19 中含有 15 重量%的高比热容基质材料、32 重量%的 DASY 分子筛、35 重量%的高岭土、18 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

5 实施例 14

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 21 重量份高岭土与去离子水混合打浆(浆液固含量为 40 重量%)，再加入以干基计的 20 重量份的拟薄水铝石，并向得到的浆液中加入盐酸胶溶，酸铝比(重量比)为 0.20: 1，然后将温度升至 10 65℃ 酸化 1 小时，接着分别加入以干基计的 4 重量份的铝溶胶、以干基计的 20 重量份的由制备例 B2 制备的高比热容基质材料 BAM-2 的浆液(固含量为 20 重量%)，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 35 重量份的所述 REHY 分子筛(固含量为 35 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃ 下焙烧 1 小时，再 15 在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃ 下烘干，得到催化裂化催化剂 C20，其中，以所述催化裂化催化剂 C20 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C20 中含有 20 重量%的高比热容基质材料、35 重量%的 REHY 分子筛、21 20 重量%的高岭土、24 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 15

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 28 重量份高岭土与去离子水混合打浆(浆液固含量为 40 重量%)，再加入以干基计的 20 重量份的拟薄水铝石，并向得到的浆液中加入盐酸进行胶溶，酸铝比(重量比)为 0.20: 1，然后将温度 25 升至 65℃ 酸化 1 小时，接着分别加入以干基计的 25 重量份的由制备例 B3 制备的高比热容基质材料 BAM-3 的浆液(固含量为 25 重量%)，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 27 重量份的所述 HSY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。 30 然后将该微球催化剂在 500℃ 下焙烧 1 小时，再在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110℃ 下

烘干，得到催化裂化催化剂 C21，其中，以所述催化裂化催化剂 C21 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C21 中含有 25 重量%的高比热容基质材料、27 重量%的 HSY 分子筛、28 重量%的高岭土、20 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

5 实施例 16

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 42 重量份的高岭土与以干基计的 20 重量份的铝溶胶以及以干基计的 10 重量份的由制备例 B4 制备的高比热容基质材料 BAM-4 的浆液(固含量为 20 重量%)混合打浆，搅拌 120 分钟，之后再向其中加入以干基计的 28 重量份的所述 DASY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%)，继续搅拌 30 分钟后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时，再在 60°C 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110°C 下烘干，得到催化裂化催化剂 C22，其中，以所述催化裂化催化剂 C22 的总重量为基准，所述催化裂化催化剂 C22 中含有 10 重量%的高比热容基质材料、28 重量%的 DASY 分子筛、42 重量%的高岭土、20 重量%的 Al_2O_3 粘结剂。

实施例 17

20 该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

(1)制备硅溶胶:

将 1.7L 盐酸用 8.0kg 脱阳离子水进行稀释，将 7.7kg 钠水玻璃用 8.0kg 脱阳离子水进行稀释，搅拌下将稀释过的钠水玻璃缓慢加入上述盐酸稀溶液中，得到 SiO_2 浓度为 7.8 重量%、pH 值为 2.8 的硅溶胶。

25 (2)制备催化裂化催化剂:

在以干基计的 30 重量份的上述硅溶胶中加入以干基计的 35 重量份的高岭土，搅拌 1 小时后加入以干基计的 10 重量份的由制备例 B5 制备的高比热容基质材料 BAM-5 的浆液(固含量为 18 重量%)混合打浆，之后再向其中加入以干基计的 25 重量份的所述 DOSY 分子筛浆液(固含量为 30 重量%)，继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 60°C 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液洗涤(其中， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O =0.05: 1: 10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水

淋洗并过滤,之后再于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C23,其中,以所述催化裂化催化剂 C23 的总重量为基准,所述催化裂化催化剂 C23 中含有 10 重量%的高比热容基质材料、25 重量%的 DASY 分子筛、35 重量%的高岭土、30 重量%的 SiO₂ 粘结剂。

5 实施例 18

该实施例用于说明本发明提供的催化裂化催化剂及其制备方法。

将以干基计的 42 重量份的高岭土与以干基计的 15 重量份的铝溶胶以及以干基计的 40 重量份的由制备例 B6 制备的高比热容基质材料 BAM-6 的浆液(固含量为 20 重量%)混合打浆,搅拌 120 分钟,之后再向其中加入以干基计的 33 重量份的所述 REHY 分子筛浆液(固含量为 35 重量%),继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄ 溶液洗涤(其中, (NH₄)₂SO₄: 微球催化剂: H₂O=0.05: 1: 10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%,接着用去离子水淋洗并过滤,之后再于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C24,其中,以所述催化裂化催化剂 C24 的总重量为基准,所述催化裂化催化剂 C24 中含有 40 重量%的高比热容基质材料、33 重量%的 REHY 分子筛、42 重量%的高岭土、15 重量%的 Al₂O₃ 粘结剂。

实施例 19-24

实施例 25-30 用于说明本发明提供的催化裂化催化剂性能的测试。

20 将上述制备的催化裂化催化剂 C19-C24 分别采用 Mitchell 方法浸渍污染铁 5000ppm、镍 5000ppm、钒 5000ppm,在 780℃、100%水蒸气条件下老化处理 6 小时,在小型固定流化床上进行裂化性能评价,每个样品的评价过程进行了五次反应-再生循环,即同一个催化剂不卸出的情况下连续进行五次原料油反应和再生过程,取最后一次反应的结果作为催化剂裂化性能评价结果。重油微反的评价条件为:剂油比 5(重量比),样品装量 9g,反应温度 520℃,WHSV 为 8 小时⁻¹,进油时间 70 秒,再生温度 720℃,原料油为减压瓦斯油。原料油性质如表 2 所示。评价结果列于表 5 中。

表 5

实施例编号	19	20	21	22	23	24
催化剂编号	C19	C20	C21	C22	C23	C24
转化率/w%	69.32	69.57	68.81	68.45	68.37	69.18

实施例编号	19	20	21	22	23	24
干气/w%	1.56	1.52	1.52	1.50	1.59	1.54
液化气/w%	12.86	13.07	12.82	12.71	12.54	12.76
汽油/w%	49.26	49.36	48.94	48.88	48.62	49.17
柴油/w%	16.81	16.87	16.71	16.52	16.36	16.58
油浆/w%	13.87	13.56	14.48	15.03	15.27	14.24
焦炭/w%	5.64	5.62	5.53	5.36	5.62	5.71
总液收/w%	78.93	79.30	78.47	78.11	77.52	78.51
干气选择性	2.25	2.18	2.21	2.19	2.33	2.23
焦炭选择性	8.14	8.08	8.04	7.83	8.22	8.25
H ₂ /CH ₄	0.11	0.1	0.12	0.13	0.12	0.11

由表 3、表 5 的结果可见，与沸石含量相同但不含高比热容基质材料的催化剂相比，本发明提供的催化剂具有优异的抗金属污染能力，重油转化能力极大提高，产品分布明显改善，尤其能够明显改善干气、焦炭的选择性，总液收提高，轻质油收率提高。与各组分含量相同但

5 采用的基质材料不同于本发明的基质材料的催化剂相比，本发明提供的催化剂的干气、焦炭产率降低，干气、焦炭选择性得到了明显改善。由此可见，本发明提供的催化裂化催化剂在重油催化裂化的过程中能够表现出更好的抗金属污染能力、催化裂化活性和干气、焦炭选择性较好。本发明提供的催化剂用于重油转化，可以具有更高的总液收，

10 具有更高的汽油和液化气收率。当所述的硼化合物为氧化硼，可以具有更高的汽油收率和转化率。

权 利 要 求

1. 一种催化裂化催化剂，所述催化裂化催化剂含有包括 Y 型分子筛的裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂；所述高比
5 热容基质材料含有至少 5 重量%的氧化锰，所述高比热容基质材料温度为 1000K 的比热容为 $1.3-2.0\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ，其中，优选地，以所述催化裂化催化剂的总重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 1-60 重量%的裂化活性组元、1-50 重量%的高比热容基质材料、1-70 重量%的粘土和 1-70 重量%的粘结剂，或者，以所述催化裂化催化剂的总重量为基准，所述
10 催化裂化催化剂含有 10-50 重量%的裂化活性组元、5-40 重量%的高比热容基质材料、10-60 重量%的粘土和 10-60 重量%的粘结剂。

2. 按照前述权利要求中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述高比热容基质材料含有以 Al_2O_3 计 5-95 重量%的氧化铝，以 MnO_2 计 5-95 重量%氧化锰以及以干基计 0-40 重量%的硼化合物，其中优选
15 地，所述的硼化合物为氮化硼和/或氧化硼。

3. 按照前述权利要求中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述高比热容基质材料的比表面积为 $150-500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；和/或，所述高比热容基质材料的孔体积为 $0.3-1.5\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ；和/或，所述高比热容基质材料的平均孔直径为 3-20nm。

20 4. 按照前述权利要求中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述高比热容基质材料的 XRD 图谱，在 2θ 角为 $18\pm 0.5^\circ$ 和 2θ 角为 $37\pm 0.5^\circ$ 处峰的强度比为 1:(3-10)。

5. 按照前述权利要求中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述高比热容基质材料的制备方法，包括下述步骤：

25 (1) 使铝源与碱混合成胶，得到含铝胶体，所得含铝胶体的 pH 值为 7-11；

(2) 使 pH 值为 3-7 的锰盐溶液与尿素混合，得到锰源溶液；

(3) 使含铝胶体、锰源溶液、任选的硼化合物形成混合物；和任选的

30 (4) 洗涤和/或干燥和/或焙烧。

6. 按照前述权利要求 5 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，在步骤(1)中，

所述使铝源与碱混合成胶包括：将铝源溶液、碱的溶液混合，形成温度为室温至 85℃、pH 值为 7-11 的胶体；和/或，

所述铝源溶液中氧化铝的浓度为 150-350gAl₂O₃/L，碱的溶液中碱的浓度为 0.1-1mol/L；和/或，

- 5 所述的铝源选自硝酸铝、硫酸铝、磷酸铝和氯化铝等中的一种或多种；所述的碱为(可)溶于水的碳酸盐、(可)溶于水的碳酸氢盐、(可)溶于水的氢氧化物中的一种或多种，其中，优选地，所述碱的溶液选自含有 CO₃²⁻、HCO₃⁻或 OH⁻中的一种或多种的碱性水溶液，所述碱的溶液中 CO₃²⁻的浓度为 0-0.6mol/L，OH⁻的浓度为 0-0.5mol/L，HCO₃⁻的
10 浓度为 0-1mol/L。

7. 按照前述权利要求 5-6 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，步骤(2)中，

尿素与锰离子摩尔比为 1-5 例如为 2-4，所述锰盐溶液中锰盐的浓度以 MnO₂ 计可以为 50-500g·L⁻¹。

- 15 8. 按照前述权利要求 5-7 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，步骤(2)在所述锰盐溶液中加入尿素，然后在室温搅拌 30-60 分钟，得到锰源溶液。

9. 按照前述权利要求 5-8 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的硼化合物为氮化硼和/或氧化硼和/或氧化硼前驱体，

- 20 其中，优选地，所述的氮化硼为六方氮化硼、立方氮化硼、菱方氮化硼和纤锌矿氮化硼中的一种或多种；所述氧化硼前驱体为硼酸铵、硼酸氢铵或硼酸中的一种或多种。

10. 按照前述权利要求 5-9 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，步骤(3)中在将含铝胶体、锰源溶液混合后还包括陈化的过程，所述陈化温度为室温至 120℃，陈化时间为 4-72 小时，在搅拌下陈化或
25 静置陈化；优选的，所述陈化在搅拌下进行，陈化温度为 60-100℃，陈化时间为 12-36 小时。

11. 按照前述权利要求 5-9 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的硼化合物为氮化硼；步骤(3)使含铝胶体、锰源溶液、硼化合物形成混合物的方法如下：将含铝胶体、锰源溶液和硼化合物混合，
30 陈化；或

所述的硼化合物为氧化硼和/或氧化硼的前身物，步骤(3)所述使含

铝胶体、锰源溶液、硼化合物形成混合物的方法如下：将含铝胶体、锰源溶液混合，陈化，任选洗涤，然后与硼化合物混合。

12. 按照前述权利要求 5-9 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，步骤(4)中所述焙烧温度 500℃-900℃，焙烧时间为 4-8 小时。

5 13. 按照前述权利要求 1-4 中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述裂化活性组元含有 Y 型分子筛，任选地，所述裂化活性组元还含有第二分子筛，所述第二分子筛为八面沸石、Beta 沸石、MFI 结构分子筛和丝光沸石中的一种或多种；

10 其中，优选地，以所述裂化活性组元的总重量为基准，所述 Y 型分子筛的含量为 75 重量%以上，所述第二分子筛的含量为 25 重量%以下。

14. 按照前述权利要求 1-13 中任一项所述的催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将所述裂化活性组元、高比热容基质材料、粘土和粘结剂混合打浆，然后再依次进行喷雾干燥、焙烧、洗涤、过滤和
15 干燥。

15. 按照前述权利要求 1-13 中任一项所述的催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。