

表面富羟基的中孔拟薄水铝石、含该拟薄水铝石的 催化裂化催化剂及其制备和应用

技术领域

本发明涉及一种表面富羟基的中孔拟薄水铝石及其制备方法，本发明还涉及一种含上述中孔拟薄水铝石的催化裂化催化剂及其制备方法和应用方法。

背景技术

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

拟薄水铝石的制备方法很多, 主要包括醇铝水解法和沉淀法等, 沉淀法又分为酸法和碱法两大类。醇铝水解法以金属铝和高级醇(正戊醇、正己醇、异丙醇)为原料, 通过在催化剂存在下金属铝与醇反应形成醇铝, 再水解得到拟薄水铝石。但该方法生产成本低, 生产工艺复杂。碱沉淀法是指利用碱中和沉淀酸性铝盐制备拟薄水铝石的方法, 常用的铝盐有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 等, 常用的碱沉淀剂有 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaAlO_2 、 Na_2CO_3 等。酸沉淀法是指采用酸中和沉淀碱性铝酸盐制备拟薄水铝石的方法, 碱性铝酸盐一般为(偏)铝酸钠, 所用的酸可以是强酸(HNO_3 、 H_2SO_4 等), 也可为弱酸(NH_4HCO_3 、 NaHCO_3 等)及 CO_2 等。其中 $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 法又称碳化法, 碳化法制备拟薄水铝石可以依托烧结法生产氧化铝工艺, 利用中间产物 NaAlO_2 溶液和铝厂废气 CO_2 作为反应原料, 工艺简单, 且生产过程中的副产物、废液等都可以返回氧化铝的生产流程再利用, 是目前工业生产拟薄水铝石成本最低的方法。

拟薄水铝石在石油炼制和石油化工催化剂中应用广泛, 常用作催化裂化催化剂的粘结剂以及加氢催化剂载体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的前驱物。在半合成法催化裂化催化剂中, 拟薄水铝石是重要的原材料。拟薄水铝石酸化后具有良好的粘结性能, 在催化剂制备成形后还能够形成特定的中孔结构。

常规碳化法制备的拟薄水铝石结晶度低, 可几孔径(most probable pore size)仅为 3.8nm, 制备成催化裂化催化剂时仅能提供 3.8nm 的中

孔结构。催化裂化原料分子尺寸较大，在 3.8nm 的孔道内扩散受到明显的阻碍作用。这种阻碍作用限制了重油原料分子的高效扩散和转化，不利于降低焦炭产率和提升产物分布。目前尚未见文献报道通过碳化法制备的拟薄水铝石应用于催化裂化催化剂中能够提供更大的可几孔径分布，而目前孔径较大的拟薄水铝石其耐磨损性能不佳，酸化后均无法直接形成可几孔径更大的孔道结构。

催化裂化催化剂通常包括分子筛、粘结剂和粘土。其中常用的粘结剂是双铝粘结剂-氧化铝和铝溶胶。为提高高附加值产品的收率，催化裂化催化剂通常需要含有较高含量的分子筛，但是往往分子筛含量提高，会导致催化剂耐磨性能降低，且催化裂化常用的分子筛主要含有微孔，中大孔较少。拟薄水铝石常用作催化裂化催化剂的基质以及加氢催化剂载体(γ - Al_2O_3)的前驱物。拟薄水铝石酸化后具有良好的粘结性能，在催化剂制备成形后还能够形成特定的中孔结构，但是，使用现有拟薄水铝石所得催化裂化催化剂产品的强度较低。此外，使用现有的拟薄水铝石往往不能获得更大孔径，可几孔径均小于 4.5nm，得到的催化裂化催化剂中均无法形成大于 5nm 的孔道结构。

发明内容

本发明要解决的第一个技术问题是提供一种粘结性能好的中孔拟薄水铝石，其富含表面羟基。

本发明要解决的第二个技术问题是提供一种该拟薄水铝石的制备方法。

本发明要解决的第三个技术问题是提供一种使用拟薄水铝石粘结剂的催化裂化催化剂制备方法，该方法制备的催化裂化催化剂可以具有较好的耐磨性能。

本发明要解决的第四个技术问题是提供一种由上述方案制备的催化剂裂化催化剂及其应用方法。

具体来说，本发明提供了下述三组技术方案 A、B 和 C：

技术方案 A：

A1. 一种拟薄水铝石，其特征在于，所述拟薄水铝石具有以下特征(a)、(b)和(c)中的任意一个、两个或三个，即，单独的(a)，单独的(b)，单独的(c)，(a)和(b)的组合，(a)和(c)的组合，(b)和(c)的组合，(a)、(b)和(c)的组合：

(a) 所述拟薄水铝石的可几孔径为大于 4.5nm 且不超过 12nm，

例如 4.8nm-11nm, 5nm-10nm, 5.5nm-9nm, 6-8.5nm, 7-9nm, 5.2-7.6nm, 或者 5.2-7.5nm;

(b) 所述拟薄水铝石的 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, 例如 $6.2\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.3\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, $I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度, $I_{3000-3800}$ 的计算方法是由样品在 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内吸收峰的面积(单位为 cm^{-1})与样品质量(单位为 mg)之比;

其中, 采用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的表面羟基的红外吸收强度, 具体方法如下:

将样品充分研磨后, 取样 10mg-20mg 压成自支撑片;

准确称重后, 将样品转移到原位池的样品托中, 进行抽真空处理, 样品在高真空 $1.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ (绝对压强)、温度为 450°C 的条件下净化 2 小时;

净化后降到室温, 然后以分辨率为 4.0cm^{-1} , 在 400cm^{-1} - 4000cm^{-1} 范围内扫描, 获得红外羟基吸收信号;

该吸收信号经过数据处理后获得以波数为横坐标、以吸光度为纵坐标的羟基红外吸收谱图,

吸光度: 光线通过某一物质前的入射光强度与该光线通过该物质后的透射光强度比值的以 10 为底的对数, 即 $\lg(I_0/I_1)$, 其中 I_0 为入射光强, I_1 为透射光强;

(c) 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 和 $D_{(020)}$ 的比值为 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0$ - 1.5 , 例如, 1.1-1.4, 1.2-1.35, 1.1-1.3, 或者 1.13-1.26,

晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法(XRD)测量, 根据 Scherrer 公式 $D=\frac{K\times\lambda}{\beta\times\cos\theta}$ 计算晶粒大小 D , 其中 $K=1.075$, λ 为阳极辐射 $K\alpha 1$ 谱线的波长, β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽(单位为弧度), θ 为衍射峰的 Bragg 衍射角(单位为度), 即, $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于 (130) 晶面的晶粒大小, $D_{(130)}=\frac{K\times\lambda}{\beta_{130}\times\cos\theta}$, β_{130} 为样品(130)衍射峰(对应 $2\theta=38.3^{\circ}$)的半峰宽; $D_{(020)}$ 表示样品在垂直于 (020) 晶面的晶粒大小, $D_{(020)}=\frac{K\times\lambda}{\beta_{020}\times\cos\theta}$, β_{020} 为样品(020)衍射峰(对应 $2\theta=14.1^{\circ}$)的半峰宽。

A2. 根据前述技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于,

拟薄水铝石的分子式为 $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.08-0.62$ 。

A3. 根据前述技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$, 例如, $4.5-9\text{nm}$, $5-8.5\text{nm}$, $5.1-8.5\text{nm}$, $5.5-8.5\text{nm}$, $6-8.2\text{nm}$, 或者 $5.0-7.9\text{nm}$ 。

A4. 根据前述技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的结晶度为 $85\%-110\%$, 例如 $88\%-108\%$, $90\%-105\%$, 或者 $92\%-103\%$ 。

A5. 根据前述技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的胶溶指数为 $90\%-100\%$, 例如 $93\%-99\%$, 或者 $94-98\%$ 。

A6. 根据前述技术方案中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}-0.58\text{cm}^3/\text{g}$, 例如 $0.31\text{cm}^3/\text{g}-0.52\text{cm}^3/\text{g}$, $0.33-0.5\text{cm}^3/\text{g}$, 或者 $0.34-0.46\text{cm}^3/\text{g}$ 。

A7. 一种拟薄水铝石的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(1) 使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液; 优选地, 两者的摩尔比, 分别以 NaAlO_2 和 CO_2 计, 在理论当量比的 0.5 倍- 2 倍, 例如 0.833 倍- 1.2 倍, 或者 0.9 倍- 1.1 倍的范围内, 即若理论当量比为 $2:1$ 的话, 两者的实际摩尔比为 $(1-4):1$, 例如 $(1.67-2.4):1$, 或者 $(1.8-2.2):1$;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 在老化过程中加入羟基调节剂, 所述羟基调节剂为氨水和/或能够形成 NH_3 的前驱物如尿素, 得到老化之后的浆料, 老化温度为 $100-185^\circ\text{C}$, 例如 100°C 以上且不超过 185°C , $120-180^\circ\text{C}$, $135-180^\circ\text{C}$, $120-160^\circ\text{C}$, 或者 $135-160^\circ\text{C}$; 优选的, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化;

(3) 老化之后的浆料被过滤、洗涤、干燥。

A8. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 $8.5-10.5$, 例如 $9.2-10.3$, 所述(偏)铝酸钠溶液的 Al_2O_3 浓度为 $5-60\text{g/L}$, 例如 $8-45\text{g/L}$ 。

A9. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括, 在(偏)铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 $20-100$ 体积%, 例如 $40-100$ 体积%, $30-90$ 体积%, 或者 $40-80$ 体积%的含 CO_2 的气体(余量为惰性

气体如氮气)进行反应,反应起始温度为 10-35°C,反应终点温度为 15-55°C。

A10. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(2)中浆料老化温度为 100-185°C,例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 老化压力为 0.2-1.0 MPa, 老化时间为 2-11.5 小时,例如 2-10 小时,或者 3.5-10.5 小时。

A11. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,步骤(2)中,静止老化时间为 1-8 小时,例如 1-6 小时,或者 2.5-6 小时, 1-4 小时,或者 2-3 小时,搅拌下老化时间为 1-6 小时,例如 1-4.5 小时;所述搅拌老化的搅拌速度可以为 50-450 rpm,例如 50-400 rpm, 60-400 rpm, 120-450 rpm, 或者 150-450 rpm;优选地,所述老化为恒温老化。

A12. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,其特征在于,所述老化温度为 100-185°C,例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 所述老化优选为恒温老化。

A13. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,所述羟基调节剂在静止老化前;或者,在静止老化过程中加入;或者,在静止老化一段时间后、搅拌老化前加入;或者,在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入;或者其组合;羟基调节剂占以氧化铝计的第一浆液的 0.5-2 重量%,例如 0.7-1.8 重量%;其中所述氨水中氨的浓度优选为 15-25 重量%,例如 20 重量%。

A14. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法,其特征在于,

步骤(2)中,

静止老化的条件包括:温度为 100-185°C,例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 压力为 0.2-1.0 MPa, 时间为 1-8 小时,例如 1-6 小时,或者 2.5-6 小时;

搅拌下老化的条件包括:温度为 100-185°C,例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 压力为 0.2-1.0 MPa, 时间为 1-6 小时,例如 1-4.5 小时,搅拌速度为 50-450 rpm, 例如 50-400 rpm, 60-400 rpm, 120-450 rpm, 或者 150-

450 rpm;

优选地，静止老化的时间与搅拌下老化的时间的比值为(1-5):1，例如(1.1-3):1，(1.2-3):1，或者(1.14-3):1。

A15. 按照前述技术方案中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(3)所述洗涤条件为：用 70-100°C，例如 75-95°C 的去离子水洗涤至湿滤饼 pH 值为 7-7.5；步骤(3)所述干燥，干燥温度为 60-98°C，例如 70-98°C，或者 70-95°C，干燥时间不特别限制，例如为 1-10 小时，例如 3-4 小时。

A16. 按照前述技术方案中任一项的拟薄水铝石在石油工业中用作催化剂、载体、粘结剂；在汽车工业中用作汽车尾气处理催化剂的载体涂层；在消防领域用作阻燃材料的添加剂；在造纸行业中用作高档喷墨打印纸中的吸墨涂层；在环保行业中用作气体净化吸附剂、饮用水除氟剂、工业污水颜色和气味消除剂；在建筑行业用作涂料添加剂；陶瓷复合材料中的增强剂中的用途。

A17. 一种催化裂化催化剂的制备方法，包括：

使按照前述技术方案中任一项的拟薄水铝石、分子筛、粘结剂、粘土和水形成酸性的浆液(例如所述酸性的浆液的 pH 值优选为 1.5-2.6)，喷雾干燥；

所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm (例如 5.1-10nm，或者 5.1-7.5nm)。

A18. 按照前述技术方案中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其特征在于，所述方法为包括：

将按照前述技术方案中任一项的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 5-25 重量%，加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的拟薄水铝石的质量比优选为 0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，

将所述拟薄水铝石浆液与分子筛、粘结剂、粘土和水混合得到胶体浆液，所述胶体浆液的固含量优选为 20-40 重量%，喷雾干燥，任选洗涤和干燥。

A19. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计 10 重量%-50 重量%的分子筛、以氧化铝计 10 重量%-40 重量%的按照前述技术方案中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量%-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量%-80 重量%的粘土，以 100 重量%的所述催化剂为基准，

优选地,所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm (例如 5.1-10nm, 或者 5.1-7.5nm) 和/或

所述分子筛例如为 Y 型分子筛、具有 MFI 结构分子筛、非沸石分子筛和具有 BEA 结构分子筛中的一种或多种。

A20. 一种催化裂化催化剂, 含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 Y 型分子筛、以干基计 0-40 重量%的其它分子筛、以氧化铝计 10 重量-40 重量%的按照前述技术方案中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量-80 重量%的粘土, 以 100 重量%的所述催化剂为基准;

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

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

A21. 一种催化裂化方法, 包括在 FCC 条件下, 将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤, 其特征在于, 所述的催化裂化催化剂为按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂或按照前述技术方案中任一项的制备催化裂化催化剂的方法得到的催化裂化催化剂; 例如, 所述的 FCC 条件包括: 反应温度为 480-530°C, 反应时间 1-10 秒, 剂油比为 3-20:1 重量比。

技术方案 B

B1. 一种催化裂化催化剂的制备方法, 包括:

使表面富羟基的拟薄水铝石、分子筛、粘结剂、粘土和水形成酸性的浆液, 喷雾干燥; 所述表面富羟基的拟薄水铝石的 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, $I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度, $I_{3000-3800}$ 的计算方法是样品在 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内吸收峰的面积与样品质量之比, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 不超过 12nm, 所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm。

B2. 按照技术方案 B1 所述的方法, 其特征在于, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的可几孔径为 4.8nm-11nm 例如为 5nm-10nm; 所述酸性的浆液的 pH 值优选为 1.5-2.6;

一种方案, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$ 优选 $5\text{nm}-8.5\text{nm}$; $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 $1.0-1.5$ 优选为 $1.1-1.3$;

一种方案, 所述表面富羟基的拟薄水铝石, 结晶度为 $85\%-110\%$ 优选为 $88\%-108\%$, 胶溶指数为 $90\%-100\%$ 例如为 $93\%-99\%$, 孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}-0.58\text{cm}^3/\text{g}$ 例如为 $0.31\text{cm}^3/\text{g}-0.52\text{cm}^3/\text{g}$ 。

B3. 按照技术方案 B1 所述的方法, 其特征在于, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法包括以下步骤:

(1) 使铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 在老化过程中加入羟基调节剂, 所述羟基调节剂为尿素和/或氨水, 得到老化之后的浆料, 老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ; 优选的, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化;

(3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

B4. 按照技术方案 B3 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 $8.5-10.5$, 所述铝酸钠溶液的 Al_2O_3 浓度为 $5-60\text{g/L}$;

步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括, 在铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 $20\%-100$ 体积%例如 $40-80$ 体积%的含 CO_2 气体进行反应, 优选的, 反应起始温度 $10-35^\circ\text{C}$, 反应终点温度优选 $15-55^\circ\text{C}$ 。

B5. 按照技术方案 B3 或 B4 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中浆料老化温度为 $100-185^\circ\text{C}$, 老化压力为 $0.2-1\text{MPa}$, 老化时间为 $2-10$ 小时。

B6. 按照技术方案 B3 或 B5 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中静止老化时间为 $1-4$ 小时例如 $2-3$ 小时后, 搅拌下老化时间为 $1-6$ 小时; 所述搅拌老化的搅拌速度可以为 $50-400\text{r/min}$ 。

B7. 按照技术方案 B3-B7 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述老化温度为 $120-160^\circ\text{C}$, 所述老化优选为恒温老化。

B8. 按照技术方案 B3-B8 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述羟基调节剂在静止老化一段时间后、搅拌老化前例如在静止老

化过程中加入或在静止老化结束后搅拌老化开始前加入；羟基调节剂占以氧化铝计的第一浆液的 0.5-2 重量%；其中所述氨水中氨的浓度优选为 15-25 重量%。

B9. 按照技术方案 B1 所述的方法，其特征在于，所述催化裂化催化剂的制备方法为包括：

(1) 将所述表面富羟基的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 5-25 重量%，加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的所述表面富羟基的拟薄水铝石的质量比优选为 0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，

(2) 将所述拟薄水铝石浆液与分子筛、粘结剂、粘土和水混合得到胶体浆液，所述胶体浆液的固含量优选为 20-40 重量%，喷雾干燥，任选洗涤和干燥。

B10. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计 10 重量%-50 重量%的分子筛、以氧化铝计 10 重量%-40 重量%的所述表面富羟基的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量%-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量%-80 重量%的粘土。

B11. 按照技术方案 B10 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm；所述的分子筛例如为 Y 型分子筛、具有 MFI 结构分子筛、非沸石分子筛和具有 BEA 结构分子筛中的一种或多种。

B12. 一种催化裂化方法，包括在 FCC 条件下，将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤，其特征在于，所述的催化裂化催化剂为技术方案 B1-B9 任意一项所述的催化裂化催化剂制备方法制得的催化裂化催化剂或技术方案 B10-B11 任一项所述的催化裂化催化剂接；所述的 FCC 条件例如：反应温度为 480-530℃，反应时间 1-10 秒，剂油比为 3-20: 1 重量比。

技术方案 C

C1. 一种表面富羟基的中孔拟薄水铝石，所述拟薄水铝石的可几孔径大于 4.5nm 不超过 12nm， $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ， $I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度， $I_{3000-3800}$ 的计算方法是由样品在

3000cm⁻¹-3800cm⁻¹ 范围内吸收峰的面积与样品质量之比。

C2. 按照技术方案 C1 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的可几孔径优选为 4.8nm-11nm 例如为 5nm-10nm。

C3. 按照技术方案 C1 或 C2 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$ 优选 5-8.5nm; $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.0-1.5, 所述拟薄水铝石的 $D_{(130)}/D_{(020)}$ 优选为 1.1-1.3。

C4. 按照技术方案 C1、C2 或 C3 所述的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%; 所述拟薄水铝石的结晶度优选为 88%-108%; 所述拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%, 所述胶溶指数例如为 93%-99%; 所述拟薄水铝石的孔容为 0.3cm³/g-0.58cm³/g 例如为 0.31cm³/g-0.52cm³/g。

C5. 一种拟薄水铝石的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(1) 使铝酸钠溶液与 CO₂ 反应, 形成第一浆液;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 在老化过程中加入羟基调节剂, 所述羟基调节剂为尿素和/或氨水, 得到老化之后的浆料, 老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C; 优选的, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化;

(3) 老化之后的浆料过滤、洗涤、干燥。

C6. 按照技术方案 C5 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO₂ 反应终点 pH 值为 8.5-10.5, 所述铝酸钠溶液的 Al₂O₃ 浓度为 5-60g/L。

C7. 按照技术方案 C5 或 C6 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述铝酸钠溶液与 CO₂ 反应的条件包括, 在铝酸钠溶液中通入 CO₂ 浓度为 20%-100 体积%的含 CO₂ 气体进行反应, 反应起始温度 10-35°C, 反应终点温度优选 15-55°C。

C8. 按照技术方案 C5、C6 或 C7 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中浆料老化温度为 100-185°C, 老化压力为 0.2-1MPa, 老化时间为 2-10 小时。

C9. 按照技术方案 C5 或 C8 所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 静止老化时间为 1-4 小时例如 2-3 小时, 搅拌下老化时间为 1-6 小时; 所述搅拌老化的搅拌速度可以为 50-400r/min。

C10. 按照技术方案 C5、C6、C7、C8 或 C9 所述的方法, 其特征在于, 所述老化温度为 120-160°C, 所述老化优选为恒温老化。

C11. 按照技术方案 C5-C10 任一项所述的方法, 其特征在于, 所述羟基调节剂在静止老化一段时间后、搅拌老化前加入例如在静止老化过程中加入或在静止老化结束后搅拌老化开始前加入; 羟基调节剂占以氧化铝计的第一浆液的 0.5-2 重量%; 其中所述氨水中氨的浓度优选为 15-25 重量%。

C12. 技术方案 C1-C4 任一项所述的拟薄水铝石在催化剂制备中的应用。

具体实施方式

在本文中, 压强为表压, 除非明确指出。

在本文中, 含量是基于重量百分比的值, 除非明确指出。

在本文中, 铝酸钠和偏铝酸钠是同义的, 均是指: NaAlO_2 。

本发明提供一种拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的可几孔径为大于 4.5nm 且不超过 12nm; 和/或 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, $I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度, $I_{3000-3800}$ 的计算方法是由样品在 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内吸收峰的面积(单位为 cm^{-1})与样品质量(单位为 mg)之比。

优选的, 本发明提供的拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 为 4nm-10nm, 例如, 大于 4nm-10nm, 4.5-9nm, 5-8.5nm, 5.1-8.5nm, 5.5-8.5nm, 6-8.2nm, 或者 5.0-7.9nm。

优选的, 本发明提供的拟薄水铝石的 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0$ -1.5, 例如, 1.1-1.4, 1.2-1.35, 1.1-1.3, 或者 1.13-1.26。该拟薄水铝石可以在酸化后保持较大的可几孔径。

$D_{(130)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(130)峰(对应 $2\theta=38.3^\circ$)所代表的晶面的晶粒尺寸,

$D_{(020)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(020)峰(对应 $2\theta=14.1^\circ$)所代表的晶面的晶粒尺寸。

晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法(XRD)测量, 根据 Scherrer 公式 $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ 计算晶粒大小 D , 其中 $K=1.075$, λ 为阳极辐射 $K\alpha_1$ 谱线的波长, β 为拟薄水铝石特定衍射峰的半峰宽(单位为弧度), θ

为衍射峰的 Bragg 衍射角(单位为度), 即, $D_{(130)}$ 表示样品在垂直于 (130) 晶面的晶粒大小, $D_{(130)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{130} \times \cos \theta}$, β_{130} 为样品 (130) 衍射峰(对应 $2\theta = 38.3^\circ$) 的半峰宽; $D_{(020)}$ 表示样品在垂直于 (020) 晶面的晶粒大小, $D_{(020)} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{020} \times \cos \theta}$, β_{020} 为样品 (020) 衍射峰(对应 $2\theta = 14.1^\circ$) 的半峰宽。

本发明提供的拟薄水铝石的可几孔径为大于 4.5nm 且小于或等于 12nm, 例如 4.8nm-11nm, 5nm-10nm, 5.5nm-9nm, 6-8.5nm, 7-9nm, 5.2-7.6nm, 或者 5.2-7.5nm; 所述孔径指孔的直径。

本发明提供的拟薄水铝石的结晶度为 85%-110%, 例如 88%-108%, 90%-105%, 或者 92%-103%。

本发明提供的拟薄水铝石, 孔容为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.58\text{cm}^3/\text{g}$, 例如 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.52\text{cm}^3/\text{g}$, 0.33 - $0.5\text{cm}^3/\text{g}$, 或者 0.34 - $0.46\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明提供的拟薄水铝石, 其 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ - $8.5/\text{cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, 例如 6.2 - $8.3\text{cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

本发明提供的拟薄水铝石, 其胶溶指数为 90%-100%, 例如 93%-99%, 或者 94-98%。

本发明提供一种所述拟薄水铝石的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(1) 使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液; 优选地, 两者的摩尔比, 分别以 NaAlO_2 和 CO_2 计, 在理论当量比的 0.5 倍-2 倍, 例如 0.833 倍-1.2 倍, 或者 0.9 倍-1.1 倍的范围内, 即若理论当量比为 2:1 的话, 两者的实际摩尔比为 (1-4):1, 例如 (1.67-2.4):1, 或者 (1.8-2.2):1;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 在老化过程中加入羟基调节剂, 所述羟基调节剂为氨水和/或能够形成 NH_3 的前驱物如尿素, 得到老化之后的浆料, 称为第二浆液, 老化温度为 100 - 185°C , 例如 100°C 以上且不超过 185°C , 120 - 180°C , 135 - 180°C , 120 - 160°C , 或者 135 - 160°C ; 优选的, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化;

(3) 老化之后的浆料被过滤、洗涤、干燥。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)中, 所述(偏)铝酸钠溶液的浓度以 Al_2O_3 计可以为 5 - 60g/L , 例如 8 - 45g/L 。

所述(偏)铝酸钠溶液可以商购或按照现有方法制备。在一种实施方案中,所述(偏)铝酸钠溶液的制备方法包括:将氢氧化铝和碱液在温度 90-120°C下反应 1-4 小时,稀释到 Al_2O_3 浓度为 5-60g/L,例如 8-45g/L。所述碱液例如为氢氧化钠溶液。所述(偏)铝酸钠溶液的苛性比(氧化钠与氧化铝的摩尔比)例如为 1.0-3.2。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法,步骤(1)中,使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 接触反应,可以在(偏)铝酸钠溶液中通入含 CO_2 的气体进行反应,所述含 CO_2 的气体中 CO_2 的体积浓度为 20-100 体积%,例如 40-100 体积%, 30-90 体积%, 或者 40-80 体积%。余量为惰性气体如氮气。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法,步骤(1)中,(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点的 pH 值为 8.5-10.5,例如 9.2-10.3。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法,步骤(1)中,反应起始温度可以为 10-35°C,反应终点时的温度可以为 15-55°C。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法,步骤(1)中,使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 接触反应,(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的反应时间可以为 20-70 分钟。

根据本发明所述的拟薄水铝石的制备方法,步骤(1)中,(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件可以包括,反应起始温度为 10-35°C,反应终点温度为 15-55°C,反应时间为 20-70 分钟。(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点的 pH 值为 8.5-10.5,例如 9.2-10.3;所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应,将(偏)铝酸钠溶液与含 CO_2 的气体接触反应,所述含 CO_2 的气体中 CO_2 的体积浓度为 20-100 体积%,例如 40-100 体积%, 30-90 体积%, 或者 40-80 体积%。余量为惰性气体如氮气。

步骤(2)中,所述一定条件下老化优选地以下述方式进行:先静止老化,然后在搅拌下老化。该方法得到的拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$,例如大于 4nm-10nm, 4.5-9nm, 5-8.5nm, 5.1-8.5nm, 5.5-8.5nm, 6-8.2nm, 或者 5.0-7.9nm, $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.0-1.5,例如, 1.1-1.4, 1.2-1.35, 1.1-1.3, 或者 1.13-1.26,并且其可以具有较高的可几孔径。

步骤(2)中,使所述第一浆液在一定条件下老化。在一种实施方案中,老化温度为 100-185°C,例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C。可以将第一浆液加

热到 100-185°C, 例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 然后在该温度下老化。例如, 第一浆液从反应终点温度升高到老化温度的时间不超过 60 分钟。从老化开始到老化结束, 可以将温度保持在恒温来进行恒温老化。所述恒温老化是指控制静止老化和搅拌老化的温度不变, 例如静止老化和搅拌老化的温度相差最好不超过 2°C。

步骤(2)中, 老化压力可以为 0.2-1.0 MPa。

步骤(2)中, 搅拌速度可以控制为 50-450 rpm, 例如 50-400 rpm, 60-400 rpm, 120-450 rpm, 或者 150-450 rpm。所述搅拌可以采用现有搅拌方法。通过搅拌, 老化浆液在搅拌桨的带动下在老化釜中旋转。

步骤(2)中, 所述老化的老化时间可以为 2-11.5 小时, 例如 2-10 小时, 或者 3.5-10.5 小时。

步骤(2)中, 先在一定温度下静止老化, 然后在搅拌下老化。所述静止老化, 老化时不进行搅拌, 使浆液处于静止状态例如可以静置一段时间进行老化。例如, 先将第一浆液在老化温度下静置老化 1-8 小时, 例如 1-6 小时, 或者 2.5-6 小时, 1-4 小时, 或者 2-3 小时, 然后在老化温度下搅拌老化 1-6 小时, 例如 1-4.5 小时。搅拌速度可以是 50-450 rpm, 例如 50-400 rpm, 60-400 rpm, 120-450 rpm, 或者 150-450 rpm。

步骤(2)中, 在一种实施方案中, 使第一浆液在一定条件下老化, 老化温度为 100-185°C, 例如 100°C以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 老化压力为 0.2-1.0 MPa, 恒温反应 2-11.5 小时, 例如 2-10 小时, 或者 3.5-10.5 小时进行老化; 其中, 先将第一浆液静置老化 1-8 小时, 例如 1-6 小时, 或者 2.5-6 小时, 1-4 小时, 或者 2-3 小时, 然后保持老化温度和老化压力, 施加搅拌, 搅拌速度控制为 50-450 rpm, 例如 50-400 rpm, 60-400 rpm, 120-450 rpm, 或者 150-450 rpm, 搅拌老化时间 1-6 小时, 例如 1-4.5 小时。

在步骤(2)中, 加入羟基调节剂, 其可以为氨水和/或能够形成 NH_3 的前驱物如尿素, 羟基调节剂的加入量为拟薄水铝石中氧化铝含量的 0.5-2 重量%, 例如 0.7-1.8 重量%。所述氨水的浓度(以 NH_3 计)为 15-25 重量%, 例如 20 重量%。

在一种实施方案中, 所述羟基调节剂在步骤(1)停止与 CO_2 反应

之后、搅拌老化前加入。例如，所述羟基调节剂在静止老化前；或者，在静止老化过程中加入；或者，在静止老化一段时间后、搅拌老化前加入；或者，在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入；或者其组合。通常，所述羟基调节剂在静止老化一段时间后加入，例如在静止老化过程中加入或在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入。

步骤(3)，老化之后的浆料经过过滤、洗涤、干燥，得到具有特定的可几孔径分布的表面富羟基的大孔拟薄水铝石。在一种实施方案中，所述洗涤条件为用 70-100°C，例如 75-95°C 的去离子水洗涤至湿滤饼的 pH 为 7-7.5。所述干燥温度可以为 60-98°C，例如 70-98°C，或者 70-95°C；干燥时间不特别限制，例如为 1-10 小时，例如 2-4 小时，或者 3-4 小时。

经过先静止老化然后搅拌老化，可以得到具有特定晶体特征的拟薄水铝石，其晶粒大小 $D_{(130)}$ 为 4nm-10nm，例如大于 4nm-10nm，4.5-9nm，5-8.5nm，5.1-8.5nm，5.5-8.5nm，6-8.2nm，或者 5.0-7.9nm， $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0-1.5$ ，例如，1.1-1.4，1.2-1.35，1.1-1.3，或者 1.13-1.26。

本发明提供的拟薄水铝石，表面羟基丰富，具有较大的可几孔径，具有较高的结晶度，胶溶性好。本发明提供的拟薄水铝石具有良好的粘结性能，应用于催化裂化催化剂中可以降低烃油转化的焦炭选择性。

本发明提供的拟薄水铝石的制备方法，绿色环保，成本低廉，易于实施，填补了碳化法生产适用于催化裂化催化剂的拟薄水铝石技术空白。可以得到具有较好粘结性能和较高可几孔径分布的拟薄水铝石，该拟薄水铝石结晶度高、晶粒尺寸大、具有特定的晶体结构、胶溶性好。

本发明提供的拟薄水铝石，可以用于催化剂制备，酸化后，所得到的催化剂可以具有较大的可几孔径和较好的强度，例如用于催化裂化催化剂制备，可以不经扩孔处理直接酸化得到具有较大可几孔径，例如具有大于 5nm 可几孔径和较好的耐磨性能的催化裂化催化剂。

与现有拟薄水铝石相比，该拟薄水铝石应用于催化裂化催化剂制备能够提供更多的中孔结构，具有较高的可几孔径，且催化剂强度更好(磨损指数更低)，所得催化裂化催化剂更低的焦炭选择性，具有更好的产物分布例如可以使液化气和汽油产率更高。

本发明还提供了一种催化裂化催化剂的制备方法，包括：

使本发明的表面富羟基的拟薄水铝石、分子筛、粘结剂、粘土和

水形成酸性的浆液,其中所述浆液的pH值优选为1.5-2.6,喷雾干燥;

所述表面富羟基的拟薄水铝石的 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, 例如 $6.2\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.3\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$,

$I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度, $I_{3000-3800}$ 的计算方法是由样品在 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内吸收峰的面积(单位为 cm^{-1})与样品质量(单位为 mg)之比,所述表面富羟基的拟薄水铝石的可几孔径为大于 4.5nm 且不超过 12nm , 例如 4.8nm - 11nm , 5nm - 10nm , 5.5nm - 9nm , 6 - 8.5nm , 7 - 9nm , 5.2 - 7.6nm , 或者 5.2 - 7.5nm , 所述催化裂化催化剂的可几孔径可以为 3.5 - 4nm 和 4.5 - 10nm (例如 5.1 - 10nm , 或者 5.1 - 7.5nm)。在本文中,可几孔径指孔的直径。

在一种实施方案中,所述表面富羟基的拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 为 4nm - 10nm , 例如大于 4nm - 10nm , 4.5 - 9nm , 5 - 8.5nm , 5.1 - 8.5nm , 5.5 - 8.5nm , 6 - 8.2nm , 或者 5.0 - 7.9nm 。

在一种实施方案中,所述表面富羟基的拟薄水铝石的 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0$ - 1.5 , 例如, 1.1 - 1.4 , 1.2 - 1.35 , 1.1 - 1.3 , 或者 1.13 - 1.26 。

$D_{(130)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(130)峰(对应 $2\theta=38.3^\circ$)所代表的晶面的晶粒尺寸,

$D_{(020)}$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(020)峰(对应 $2\theta=14.1^\circ$)所代表的晶面的晶粒尺寸。

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

在一种实施方案中,所述表面富羟基的拟薄水铝石的结晶度为 85% - 110% , 例如 88% - 108% , 90% - 105% , 或者 92% - 103% 。

在一种实施方案中,所述表面富羟基的拟薄水铝石的孔容为

0.3cm³/g-0.58cm³/g, 例如 0.31cm³/g-0.52cm³/g, 0.33-0.5cm³/g, 或者 0.34-0.46cm³/g。

在一种实施方案中, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的胶溶指数为 90%-100%, 例如 93%-99%, 或者 94-98%。

本发明的表面富羟基的拟薄水铝石可以在酸化后保持较大的可几孔径, 有利于降低焦炭产率, 提高汽油和液化气收率。

在一种实施方案中, 所述表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 使(偏)铝酸钠溶液与 CO₂ 反应, 形成第一浆液; 优选地, 两者的摩尔比, 分别以 NaAlO₂ 和 CO₂ 计, 在理论当量比的 0.5 倍-2 倍, 例如 0.833 倍-1.2 倍, 或者 0.9 倍-1.1 倍的范围内, 即若理论当量比为 2:1 的话, 两者的实际摩尔比为(1-4):1, 例如(1.67-2.4):1, 或者(1.8-2.2):1;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化, 在老化过程中加入羟基调节剂, 所述羟基调节剂为氨水和/或能够形成 NH₃ 的前驱物如尿素, 得到老化之后的浆料, 称为第二浆液, 老化温度为 100-185°C, 例如 100°C 以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C; 优选的, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化;

(3) 老化之后的浆料被过滤、洗涤、干燥。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)中, 所述(偏)铝酸钠溶液的浓度以 Al₂O₃ 计可以为 5-60g/L, 例如 8-45g/L。

所述(偏)铝酸钠溶液可以商购或按照现有方法制备。在一种实施方案中, 所述(偏)铝酸钠溶液的制备方法包括: 将氢氧化铝和碱液在温度 90-120°C 下反应 1-4 小时, 稀释到 Al₂O₃ 浓度为 5-60g/L, 例如 8-45g/L。所述碱液例如为氢氧化钠溶液。所述(偏)铝酸钠溶液的苛性比(氧化钠与氧化铝的摩尔比)例如为 1.0-3.2。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)中, 使(偏)铝酸钠溶液与 CO₂ 接触反应, 可以在(偏)铝酸钠溶液中通入含 CO₂ 的气体进行反应, 所述含 CO₂ 的气体中 CO₂ 的体积浓度为 20-100 体积%, 例如 40-100 体积%, 30-90 体积%, 或者 40-80 体积%。余量为惰性气体如氮气。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, (偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点的 pH 值为 8.5-10.5, 例如 9.2-10.3。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)中, 反应起始温度可以为 10-35°C, 反应终点时的温度可以为 15-55°C。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 接触反应, (偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的反应时间可以为 20-70 分钟。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(1)中, (偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件可以包括, 反应起始温度为 10-35°C, 反应终点温度为 15-55°C, 反应时间为 20-70 分钟。(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点的 pH 值为 8.5-10.5, 例如 9.2-10.3; 所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 将(偏)铝酸钠溶液与含 CO_2 的气体接触反应, 所述含 CO_2 的气体中 CO_2 的体积浓度为 20-100 体积%, 例如 40-100 体积%, 30-90 体积%, 或者 40-80 体积%; 余量为惰性气体如氮气。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(2)中, 所述一定条件下老化: 先静止老化, 然后在搅拌下老化; 该方法得到的拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}-10\text{nm}$, 例如大于 4nm-10nm, 4.5-9nm, 5-8.5nm, 5.1-8.5nm, 5.5-8.5nm, 6-8.2nm, 或者 5.0-7.9nm, $D_{(130)}/D_{(020)}$ 为 1.0-1.5, 例如, 1.1-1.4, 1.2-1.35, 1.1-1.3, 或者 1.13-1.26, 并且其可以具有较高的可几孔径。将其酸化后制备的催化剂的磨损指数较低, 并且可以获得较大的催化剂可几孔径。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(2)中, 使所述第一浆液在一定条件下老化。在一种实施方案中, 老化温度为 100-185°C, 例如 100°C 以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C。可以将第一浆液加热到 100-185°C, 例如 100°C 以上且不超过 185°C, 120-180°C, 135-180°C, 120-160°C, 或者 135-160°C, 然后在该温度下老化。例如, 第一浆液从反应终点温度升高到老化温度的时间不超过 60 分钟。从老化开始到老化结束, 可以将温度保持在恒温来进行恒温老化。所述恒温老化是指控制静止老化和搅拌老化的温度不变, 例如静止老化和搅拌老化的温度相差最好不超过 2°C。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法, 步骤(2)中, 老化压力可以为 0.2-1.0 MPa。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，步骤(2)中，搅拌速度可以控制为 50-450 rpm，例如 50-400 rpm，60-400 rpm，120-450 rpm，或者 150-450 rpm。所述搅拌可以采用现有搅拌方法。通过搅拌，老化浆液在搅拌桨的带动下在老化釜中旋转。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，步骤(2)中，所述老化的老化时间可以为 2-11.5 小时，例如 2-10 小时，或者 3.5-10.5 小时。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，步骤(2)中，先在一定温度下静止老化，然后在搅拌下老化。所述静止老化，老化时不进行搅拌，使浆液处于静止状态例如可以静置一段时间进行老化。例如，先将第一浆液在老化温度下静置老化 1-8 小时，例如 1-6 小时，或者 2.5-6 小时，1-4 小时，或者 2-3 小时，然后在老化温度下搅拌老化 1-6 小时，例如 1-4.5 小时。搅拌速度可以是 50-450 rpm，例如 50-400 rpm，60-400 rpm，120-450 rpm，或者 150-450 rpm。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，步骤(2)中，在一种实施方案中，使第一浆液在一定条件下老化，老化温度为 100-185°C，例如 100°C 以上且不超过 185°C，120-180°C，135-180°C，120-160°C，或者 135-160°C，老化压力为 0.2-1.0 MPa，恒温反应 2-11.5 小时，例如 2-10 小时，或者 3.5-10.5 小时进行老化；其中，先将第一浆液静置老化 1-8 小时，例如 1-6 小时，或者 2.5-6 小时，1-4 小时，或者 2-3 小时，然后保持老化温度和压力，施加搅拌，搅拌速度控制 50-450 rpm，例如 50-400 rpm，60-400 rpm，120-450 rpm，或者 150-450 rpm，搅拌老化时间 1-6 小时，例如 1-4.5 小时。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，在步骤(2)中，加入羟基调节剂，其可以为氨水和/或能够形成 NH_3 的前驱物如尿素，所述羟基调节剂的加入量为浆液中氧化铝的 0.5-2 重量%，例如 0.7-1.8 重量%。所述氨水的浓度(以 NH_3 计)为 15-25 重量%，例如 20 重量%。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法，在一种实施方案中，所述羟基调节剂在步骤(1)停止与 CO_2 反应之后、搅拌老化前加入。例如，所述羟基调节剂在静止老化前；或者，在静止老化过程中加入；或者，在静止老化一段时间后、搅拌老化前加入；或者，在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入；或者其组合。通常，

所述羟基调节剂在静止老化一段时间后加入,例如在静止老化过程中加入或在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入。

根据本发明所述的表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法,步骤(3),老化之后的浆料经过过滤、洗涤、干燥,得到具有特定的可几孔径分布的表面富羟基的大孔拟薄水铝石。在一种实施方案中,所述洗涤条件为用 70-100°C,例如 75-95°C的去离子水洗涤至湿滤饼的 pH 为 7-7.5。所述干燥温度优选为 60-98°C,例如 70-98°C,或者 70-95°C;干燥时间不特别限制,例如为 1-10 小时,例如 2-4 小时,或者 3-4 小时。

所述表面富羟基的拟薄水铝石的制备方法得到的拟薄水铝石,表面羟基丰富,具有较大的可几孔径,具有较高的结晶度,胶溶性好,酸化后具有良好的粘结性能。经过先静止老化然后搅拌老化,可以得到具有特定晶体特征的表面富羟基的拟薄水铝石,其晶粒大小 $D_{(130)}$ 为 4nm-10nm,例如大于 4nm-10nm, 4.5-9nm, 5-8.5nm, 5.1-8.5nm, 5.5-8.5nm, 6-8.2nm, 或者 5.0-7.9nm, $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0-1.5$, 例如, 1.1-1.4, 1.2-1.35, 1.1-1.3, 或者 1.13-1.26。该拟薄水铝石应用于催化裂化催化剂中可以降低烃油转化的焦炭选择性,降低催化裂化催化剂的磨损指数。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法,包括如下的步骤:形成包括所述拟薄水铝石、分子筛、氧化铝粘结剂、粘土和水的浆液,喷雾干燥,任选洗涤,和干燥。喷雾干燥、洗涤、干燥为现有技术,本发明没有特殊要求。可参考现有方法,例如按照专利 CN1098130A、CN1362472A 所公开的方法制备。

本发明提供的催化裂化催化剂,以 100 重量%的所述催化剂为基准,含有以干基计 10 重量%-50 重量%,例如 20-45 重量%的分子筛、以氧化铝计 10 重量%-40 重量%,例如 15-35 重量%的所述表面富羟基的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量%-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量%-80 重量%,例如 20-50 重量%的粘土。

本发明提供的催化裂化催化剂,含有分子筛,所述的分子筛例如为 Y 型分子筛、具有 MFI 结构沸石、beta 沸石(在本文中还称为“具有 BEA 结构分子筛”)、非沸石分子筛中的一种或多种。在一种实施方案中,所述分子筛包括 Y 型分子筛和除 Y 型分子筛以外的其它分子筛,以 100 重量%的所述催化剂为基准,以干基计所述的其它分子

筛的含量例如为 0-40 重量%，例如为 0-30 重量%或 1-20 重量%。所述其它分子筛选自催化裂化催化剂中使用的分子筛，例如具有 MFI 结构沸石、beta 沸石、非沸石分子筛的一种或几种。例如，以 100 重量%的所述催化剂为基准，以干基计所述 Y 型分子筛的含量不超过 40 重量%，例如可以为 1-40 重量%或为 30-38 重量%。所述 Y 型分子筛例如是 REY、REHY，DASY、SOY、PSRY、HRY 沸石中的一种或多种，所述 MFI 结构沸石例如是 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种，所述 beta 沸石例如是 H β ，所述非沸石分子筛例如是磷酸铝分子筛(AIPO 分子筛)、硅铝磷分子筛(SAPO 分子筛)中的一种或多种。

本发明提供的催化裂化催化剂中，以干基计所述表面富羟基的拟薄水铝石的含量为 10-40 重量%，例如 15-35 重量%，或者 20-30 重量%。

本发明提供的催化裂化催化剂中，所述粘结剂优选为氧化铝粘结剂，以氧化铝计所述氧化铝粘结剂的含量为 3-20 重量%，例如 5-15 重量%。作为所述氧化铝粘结剂，优选铝溶胶。例如所述催化裂化催化剂中含有以氧化铝计 3-20 重量%，例如 5-15 重量%，或者 3-15 重量%的铝溶胶。

优选的，所述催化裂化催化剂具有双可几孔径，所述的双可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm（例如 5.1-10nm，或者 5.1-7.5nm）。

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

本发明进一步提供一种催化裂化方法，包括在 FCC 条件下，将重油与所述的催化裂化催化剂制备方法制得的催化裂化催化剂接触反应的步骤。所述的 FCC 条件例如：反应温度为 480-530℃，反应时间为 1-10 秒，剂油重量比为(3-20):1。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，使用表面富羟基的拟薄水铝石，经过酸化处理，所得到的催化裂化催化剂磨损指数较低，具有较好的强度。优选的情况下，使用所述具有特定晶体特征的表面富羟基的拟薄水铝石，可以使得到的催化裂化催化剂具有大于 5nm 的

孔道结构, 所得催化裂化催化剂更低的焦炭选择性, 在使用 Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛的情况下, 可以具有更好的产物分布例如可以使液化气 and 汽油产率更高。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法, 适用于含拟薄水铝石的催化裂化催化剂的制备, 催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 4.5-10nm (例如 5.1-10nm, 或者 5.1-7.5nm), 可以在拟薄水铝石和分子筛用量相同的情况下具有更好的耐磨强度; 尤其是在分子筛含量较高例如高于 35 重量%的情况下, 与现有相同组成的催化剂相比, 可以明显降低磨损指数, 并具有较大的中孔可几孔径。

实施例

下面的实施例将对本发明进一步说明, 但不能用于限制本发明。

有关拟薄水铝石的性能参数的测定, 可以参考 YS/T 1161 (拟薄水铝石分析方法)。

本申请中, 样品的结晶度和晶粒大小 D 由 X 射线粉末衍射法 (XRD) 测量, 采用 RIPP139-90、RIPP140-90、RIPP145-90、RIPP146-90 标准方法 (见《石油化工分析方法》(RIPP 试验方法) 杨翠定等编, 科学出版社, 1990 年出版) 测定。

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

结晶度 = 试样的净积分强度 / 标样的净积分强度 $\times 98.0$

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

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

在本申请中, 样品的可几孔分布和孔容 (孔体积) 由低温氮静态容量吸附法测定, 利用两参数 BET 公式计算比表面积和孔体积, 利用 BJH 公式计算孔径分布, 孔径分布曲线的最高点对应的孔径大小为样

品的可几孔径。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2405N V1.01 自动吸附仪,样品在 1.33×10^{-2} Pa、 300°C 下抽真空脱气 4 小时,以 N_2 为吸附介质,在 77.4K 下测定样品的吸附-脱附等温线。

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

在本申请中, $I_{3000-3800}$ 测量方法如下:采用傅里叶变换红外光谱仪(例如,美国 Thermo Fisher 生产的 Nicolet 6700 型)测定样品的表面羟基的红外吸收强度,测试条件:将样品充分研磨后,取样 10mg-20mg 压成自支撑片。准确称重后,将样品转移到原位池的样品托中,进行抽真空处理,样品在高真空 1.0×10^{-3} Pa(绝对压强)、温度为 450°C 的条件下净化 2 小时。净化后降到室温,然后以分辨率为 4.0cm^{-1} ,在 400cm^{-1} - 4000cm^{-1} 范围内扫描,获得红外羟基吸收信号。该吸收信号经过数据处理后获得以波数为横坐标、以吸光度为纵坐标的羟基红外吸收谱图(吸光度:光线通过某一物质前的入射光强度与该光线通过物质后的透射光强度比值的以 10 为底的对数(即 $\lg(I_0/I_1)$),其中 I_0 为入射光强, I_1 为透射光强)。 $I_{3000-3800}$ 的计算方法是,在该羟基红外吸收谱图中样品在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收峰的面积(单位为 cm^{-1})与样品质量(单位为 mg)之比。

实施例所用的偏铝酸钠是由上海麦克林生化科技有限公司生产,苛性比 1,分析纯。

实施例 1

将浓度为 $20\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液与体积分数 40%的二氧化碳气(其中,二氧化碳体积分数为 40%,其余为氮气)成胶反应,控制终点 pH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后,于 135°C 、0.35MPa 下静置老化 3 小时,加入 0.8 重量%(以氧化铝质量计的浆料的重量为基准)的尿素,保持该温度和压力条件下,启动搅拌,保持搅拌速率 150

rpm, 继续老化 1 小时。老化结束后将所得浆液固液分离, 85°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值为 7.1, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 80°C 干燥 3 小时, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 S1, 其物化性质见表 1。

取 714.5 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 1565.5 克脱阳离子水中, 开启搅拌, 加入 2763 克固含量为 76 重量%的高岭土分散 60 分钟, 得到分散好的高岭土浆液。取 2049 克氧化铝含量为 61 重量%的 S1 拟薄水铝石加入 8146 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 210ml 质量浓度为 36%的盐酸, 酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液, 然后加入磨细的分子筛(为 HSY-12 分子筛和 ZSP-3 分子筛, 以干基计 HSY-12 分子筛: ZSP-3 分子筛重量比为 14: 1; 均为中国石化催化剂齐鲁分公司产品; 其中 HSY-12 分子筛, Re_2O_3 含量 11.6 重量%, 结晶度 50.3%, Na_2O 含量 0.9 重量%, Si/Al 摩尔比为 2.5, 磨细粒度 $d(0.5)=2.6$, $d(0.9)=6.6$); ZSP-3 分子筛: Fe_2O_3 含量 1.7 重量%, P_2O_5 含量 3.9 重量%, 结晶度 78%, Na_2O 含量 0.05 重量%, Si/Al 摩尔比为 25, 磨细粒度 $d(0.5)=3.9$, $d(0.9)=7.8$), 以下各实施例、对比例用的分子筛相同)1500 克(以干基计), 搅拌均匀后, 进行喷雾干燥和洗涤处理, 烘干得到催化剂, 记为 SC1。其中以干基计, 所得到的 SC1 催化剂中含有分子筛 30 重量%, 高岭土 42 重量%, S1 拟薄水铝石 25 重量%, 铝溶胶 3 重量%。

实施例 2

将浓度为 $45\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液与体积分数 60%的二氧化碳气(CO_2 体积分数 60%, 其余为氮气)接触反应, 控制终点 pH 值 10.3。将所得浆料转移至老化釜后, 于 180°C、1.0MPa 下静置老化 2.5 小时, 加入 1.5%(以浆料中氧化铝质量为准)的氨水(氨水浓度以 NH_3 计为 20 重量%), 然后保持温度 180°C 和压力 1.0MPa 条件下, 启动搅拌, 保持搅拌速率 450 rpm, 老化 1 小时。老化结束后将所得浆液固液分离, 用 95°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.3, 得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 90°C 干燥 4 小时, 粉碎得到拟薄水铝石粉体 S2, 其物化性质见表 1。

参考实施例 1 的制备方法, 将 Y 分子筛、ZSP-3 分子筛、高岭土、水、S2 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂, 所制备的催化裂

化催化剂记为 SC2。其中以干基计,所得到的 SC2 催化剂中含有分子筛(Y 分子筛和 ZSP-3 分子筛)30 重量%,高岭土 42 重量%,S2 拟薄水铝石 25 重量%,铝溶胶 3 重量%。

实施例 3

将浓度为 $8\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液与体积分数 35%的二氧化碳气(CO_2 体积分数 35%,其余为氮气)接触反应,控制终点 pH 值 9.2。将所得浆料转移至老化釜后,加入 1.8%(以氧化铝质量为基准)的氨水(氨水浓度以 NH_3 计为 20 重量%),搅拌均匀,然后于 120°C 、0.2MPa 下静置老化 3.5 小时,然后保持温度和压力 120°C 、0.2MPa 条件下,启动搅拌,保持搅拌速率 120 rpm,老化 2.5 小时。老化结束后将所得浆液固液分离,用 75°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.2,得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 75°C 干燥 4 小时,粉碎得到拟薄水铝石粉体 S3,其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法,用 S3 代替 S1 制备催化剂,得到 SC3。

实施例 4

将浓度为 $15\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液与体积分数 50%的二氧化碳气(CO_2 体积分数 50%,其余为氮气)接触反应,控制终点 pH 值 9.9。将所得浆料转移至老化釜后,加入 1.8%(以氧化铝质量计的浆液为基准)的尿素,于 150°C 、0.48MPa 下静置老化 4 小时,然后保持温度和压力 150°C 、0.48MPa 条件下,启动搅拌,保持搅拌速率 250 rpm,老化 3 小时。老化结束后将所得浆液固液分离,用 80°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.2,得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 85°C 干燥 4 小时,粉碎得到拟薄水铝石粉体 S4,其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法,用 S4 代替 S1 制备催化剂,得到 SC4。

实施例 5

将浓度为 $55\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的偏铝酸钠溶液与体积分数 90%的二氧化碳气(CO_2 体积分数 90%,其余为氮气)接触反应,控制终点 pH 值 10.3。将所得浆料转移至老化釜后,加入 0.7%(以氧化铝质量为基准)的氨水(氨水浓度以 NH_3 计为 20 重量%),于 160°C 、0.62MPa 下静置老化 6 小时,然后保持温度和压力 160°C 、0.62MPa 条件下,启动搅拌,保持搅拌速率 350 rpm,老化 4.5 小时。老化结束后将所得浆液固液分离,用 90°C 去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.2,得到脱除

杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 95°C 干燥 4 小时，粉碎得到拟薄水铝石粉体 S5，其物化性质见表 1。

按照实施例 1 的方法，用 S5 代替 S1 制备催化剂，得到 SC5。

对比例 1

将浓度为 20gAl₂O₃/L 的偏铝酸钠溶液与体积分数 40% 的二氧化碳气成胶反应，控制终点 pH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后，于 90°C 静置老化 3 小时，老化结束后将所得浆液固液分离，78°C 去离子水连续洗涤半小时，得到脱除杂质的产物滤饼，于 90°C 干燥 3 小时，粉碎得到拟薄水铝石粉体 D1，其物化性质见表 1。

将分子筛(同实施例 1 所用分子筛)、高岭土、水、D1 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC1(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计，所得到的 DC1 催化剂中含有分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，D1 拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 2

将浓度为 20gAl₂O₃/L 的偏铝酸钠溶液与体积分数 40% 的二氧化碳气成胶反应，控制终点 pH 值 9.5。将所得浆料转移至老化釜后，于 135°C、0.35MPa 下静置老化 3.5 小时。老化结束后将所得浆液固液分离，80°C 去离子水连续洗涤半小时，得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 80°C 干燥 3 小时，粉碎得到拟薄水铝石粉体 D2，其物化性质见表 1。

将分子筛、高岭土、水、D2 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC2(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计，所得到的 DC2 催化剂中含有分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，D2 拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 3

以 Al₂O₃ 含量 45g/L 的高纯度偏铝酸钠溶液为原料，通入浓度为 40% 的 CO₂ 进行成胶反应，控制每小时的流量在 3.0m³/h，反应时间控制在 40 分钟，控制 Al₂O₃ 残留 5g/l，终温控制 35°C。反应后浆液进行分离洗涤，用 85°C 的高纯水洗涤滤饼，直至滤饼 pH 值 7.0。将上述制得的滤饼加入高纯水搅拌，再加入浓度为 8g/L 的尿素，搅拌

50min 后，把料浆移入高压釜设备，控制釜温 150℃，压力 0.6MPa，静置老化 3 小时。老化结束后用 85℃去离子水连续洗涤半小时，过滤后在 90℃下烘干。粉碎得到最终产品拟薄水铝石 D3，其物化性质见表 1。

将分子筛、高岭土、水、D3 拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC3(参考实施例 1 的制备方法)。其中以干基计，所得到的 DC3 催化剂中含有分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，D3 拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 4

将浓度为 45gAl₂O₃/L 的偏铝酸钠溶液与体积分数 60%的二氧化碳气(CO₂ 体积分数 60%,其余为氮气)接触反应,控制终点 pH 值 10.3。将所得浆料转移至老化釜后，于 180℃、1.0MPa 下保持搅拌速率 450 rpm，老化 3.5 小时。老化结束后将所得浆液固液分离，用 95℃去离子水连续洗涤半小时至湿滤饼 pH 值 7.3，得到脱除杂质的拟薄水铝石湿滤饼。湿滤饼于 90℃干燥 4 小时,粉碎得到拟薄水铝石粉体 D4，其物化性质见表 1。

参考实施例 1 的方法用 D4 制备代替 S1 制备制备催化剂 DC4。

表 1 拟薄水铝石性质

	实施例					对比例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	D1	D2	D3	D4
结晶度/%	98	101	92	99	103	73	96	82	101
D ₍₁₃₀₎ /nm	6.5	7.5	5.0	6.2	7.9	3.8	6.5	5.1	5.3
D ₍₁₃₀₎ /D ₍₀₂₀₎	1.18	1.26	1.13	1.23	1.20	0.94	0.96	0.95	0.96
可几孔径/nm	7.2	7.6	5.2	6.3	7.5	3.8	4.3	4.5	4.5
孔容/mL/g	0.34	0.44	0.35	0.44	0.46	0.38	0.38	0.56	0.37
胶溶指数/%	98	98	94	95	97	98	94	97	98
酸化后焙烧样品可几孔径/nm*	6.9	7.4	5.2	6.1	7.2	3.8	4	4.2	4.3
I ₃₀₀₀₋₃₈₀₀ /(cm ⁻¹ •mg ⁻¹)	7.8	6.4	7.5	8.3	6.2	5.5	5.4	5.8	5.7

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

由表 1 可见，本发明提供的拟薄水铝石，表面羟基丰富，可几孔径较大，结晶度较高，晶粒尺寸较大，D₍₁₃₀₎/D₍₀₂₀₎较大。该拟薄水铝石胶溶性能较好且胶溶后焙烧样品的可几孔径仍然较大。

表 2

实例编号	样品编号	催化剂可几孔径/nm	催化剂磨损指数/%·h ⁻¹
实施例 1	SC1	3.8, 7.1	1.1
实施例 2	SC2	3.8, 7.5	1.3
实施例 3	SC3	3.8, 5.1	1.1
实施例 4	SC4	3.8, 6.3	0.9
实施例 5	SC5	3.8, 7.4	1.2
对比例 1	DC1	3.8	1.6
对比例 2	DC2	3.8	1.6
对比例 3	DC3	3.8, 4.3	2.4
对比例 4	DC4	3.8, 4.5	2.5

由表 2 可见, 本发明提供的拟薄水铝石制备成的催化裂化催化剂磨损指数较低。本发明提供的拟薄水铝石制备成的催化裂化催化剂, 除了在 3.8nm 具有孔分布外, 在 5.1nm-7.7nm 处具有一定的中孔分布。常规拟薄水铝石制备的催化剂仅在 3.8nm 处具有中孔分布。

实施例 6-10

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

对比例 5-8

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

表 3

名称	武混三 2007
密度(20℃)/(g.cm ⁻³)	0.9104
粘度(80℃)/(mm ² /s)	19.24
粘度(100℃)/(mm ² /s)	11.23
凝点/℃	40
残炭值/重量%	3.11
饱和烃/重量%	62.3
芳烃/重量%	22.7

胶质/重量%	14.4
沥青质/重量%	0.6
元素质量分数/%	
C	86.9
H	12.63
S	0.61
N	0.2
馏程(D1160)/°C	
初馏点	267
5%	318
10%	339
30%	407
50%	451
70%	494
81.5%	540

表 4

	实施例					对比例			
	6	7	8	9	10	5	6	7	8
样品编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	DC1	DC2	DC3	DC4
拟薄水铝石	S1	S2	S3	S4	S5	D1	D2	D3	D4
剂油比	4	4	4	4	4	4	4	4	4
产品分布/重量%									
干气	3.26	3.42	3.31	3.36	3.29	3.48	3.63	3.76	3.74
液化气	27.16	27.35	26.82	27.02	27.28	26.36	26.54	26.46	26.43
焦炭	2.54	2.84	3.05	2.97	2.63	3.37	3.84	3.54	3.67
汽油	39.05	40.08	38.98	39.55	39.71	38.25	38.86	38.25	38.16
轻循环油	16.96	16.11	16.83	16.72	16.59	17.24	16.6	16.96	16.74
重油	11.04	10.2	11.01	10.38	10.51	11.3	10.54	11.04	11.26

由表 2 及表 4 所列的结果可知，本发明提供的催化裂化催化剂具有较大的中孔分布，具有明显更低的焦炭选择性，具有明显更高的汽油收率和液化气收率。

权 利 要 求

1. 一种拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的可几孔径为大于 4.5nm 且不超过 12nm, 例如 4.8nm-11nm, 或者 5nm-10nm。

2. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的 $I_{3000-3800}$ 为 $6.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.5\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, 例如 $6.2\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ - $8.3\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, $I_{3000-3800}$ 表示在红外光波长 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内拟薄水铝石表面羟基的红外吸收强度, $I_{3000-3800}$ 的计算方法是由样品在 3000cm^{-1} - 3800cm^{-1} 范围内吸收峰的面积(单位为 cm^{-1})与样品质量(单位为 mg)之比。

3. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}$ 和 $D_{(020)}$ 的比值为 $D_{(130)}/D_{(020)}=1.0$ - 1.5 , 例如 1.1-1.3,

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

4. 根据前述权利要求中任一项的拟薄水铝石, 其特征在于, 所述拟薄水铝石的晶粒大小 $D_{(130)}=4\text{nm}$ - 10nm , 例如 5-8.5nm。

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

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

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

8. 一种拟薄水铝石的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(1) 使(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应, 形成第一浆液;

(2) 使所述第一浆液在一定条件下老化，在老化过程中加入羟基调节剂，所述羟基调节剂为氨水和/或能够形成 NH_3 的前驱物如尿素，得到老化之后的浆料，老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ，例如 $120-180^\circ\text{C}$ ，或者 $120-160^\circ\text{C}$ ；优选的，所述一定条件下老化：先静止老化，然后在搅拌下老化；

(3) 老化之后的浆料被过滤、洗涤、干燥。

9. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(1)中，所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应终点 pH 值为 8.5-10.5，例如 9.2-10.3，所述(偏)铝酸钠溶液的 Al_2O_3 浓度为 5-60g/L，例如 8-45g/L。

10. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(1)中，所述(偏)铝酸钠溶液与 CO_2 反应的条件包括，在(偏)铝酸钠溶液中通入 CO_2 浓度为 20-100 体积%，例如 30-90 体积%的含 CO_2 的气体（余量为惰性气体如氮气）进行反应，反应起始温度为 $10-35^\circ\text{C}$ ，反应终点温度为 $15-55^\circ\text{C}$ 。

11. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(2)中浆料老化温度为 100°C 以上且不超过 185°C ，例如 $120-180^\circ\text{C}$ ，或者 $120-160^\circ\text{C}$ ，老化压力为 0.2-1.0 MPa，老化时间为 2-11.5 小时，例如 3.5-10.5 小时。

12. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(2)中，静止老化时间为 1-8 小时，例如 1-6 小时，或者 2.5-6 小时，搅拌下老化时间为 1-6 小时，例如 1-4.5 小时；所述搅拌老化的搅拌速度可以为 50-450 rpm，例如 120-450 rpm；优选地，所述老化为恒温老化。

13. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，其特征在于，所述老化温度为 $120-180^\circ\text{C}$ ，所述老化优选为恒温老化。

14. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，所述羟基调节剂在静止老化前；或者，在静止老化过程中加入；或者，在静止老化一段时间后、搅拌老化前加入；或者，在静止老化结束后、搅拌老化开始前加入；或者其组合；羟基调节剂占以氧化铝计的第一浆液的 0.5-2 重量%，例如 0.7-1.8 重量%；其中所述氨水中氨的浓度优选为 15-25 重量%，例如 20 重量%。

15. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，

步骤(2)中，

静止老化的条件包括：温度为 100°C 以上且不超过 185°C，例如 120-180°C，或者 120-160°C，压力为 0.2-1.0 MPa，时间为 1-8 小时，例如 2.5-6 小时；

搅拌下老化的条件包括：温度为 100°C 以上且不超过 185°C，例如 120-180°C，或者 120-160°C，压力为 0.2-1.0 MPa，时间为 1-6 小时，例如 1-4.5 小时，搅拌速度为 120-450 rpm；

优选地，静止老化的时间与搅拌下老化的时间的比值为(1-5):1，例如(1.14-3):1。

16. 按照前述权利要求中任一项的制备拟薄水铝石的方法，其特征在于，步骤(3)所述洗涤条件为：用 70-100°C 的去离子水洗涤至湿滤饼 pH 值为 7-7.5；步骤(3)所述干燥，干燥温度为 60-98°C。

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

18. 一种催化裂化催化剂的制备方法，包括：

使按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石、分子筛、粘结剂、粘土和水形成酸性的浆液(例如所述酸性的浆液的 pH 值优选为 1.5-2.6)，喷雾干燥；

所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 5.1-10nm。

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

将按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石与水打浆，形成拟薄水铝石浆液，其固含量优选为 5-25 重量%，加入盐酸，HCl 与以氧化铝计的拟薄水铝石的质量比优选为 0.037-0.104，盐酸的浓度可以为 10-37 重量%，

将所述拟薄水铝石浆液与分子筛、粘结剂、粘土和水混合得到胶体浆液，所述胶体浆液的固含量优选为 20-40 重量%，喷雾干燥，任

选洗涤和干燥。

20. 一种催化裂化催化剂, 含有以干基计 10 重量%-50 重量%的分子筛、以氧化铝计 10 重量-40 重量%的按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量-80 重量%的粘土, 以 100 重量%的所述催化剂为基准,

优选地, 所述催化裂化催化剂的可几孔径为 3.5-4nm 和 5.1-10nm 和/或

所述分子筛例如为 Y 型分子筛、具有 MFI 结构分子筛、非沸石分子筛和具有 BEA 结构分子筛中的一种或多种。

21. 一种催化裂化催化剂, 含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 Y 型分子筛、以干基计 0-40 重量%的其它分子筛、以氧化铝计 10 重量-40 重量%的按照前述权利要求中任一项的拟薄水铝石、以氧化物计 3 重量-20 重量%的粘结剂和以干基计 10 重量-80 重量%的粘土, 以 100 重量%的所述催化剂为基准;

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

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

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