

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2010 年 9 月 16 日 (16.09.2010)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2010/102430 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 37/04 (2006.01) C10G 11/02 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/000500
- (22) 国际申请日: 2009 年 5 月 7 日 (07.05.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200910079428.9 2009 年 3 月 10 日 (10.03.2009) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 高雄厚 (GAO, Xionghou) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。张海涛 (ZHANG, Haitao) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。谭争国 (TAN, Zhengguo) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。段宏昌 (DUAN, Hongchang) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。季东 (JI, Dong) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。刘引定 (LIU, Yinding) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。汪毅 (WANG, Yi) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。马燕青 (MA, Yanqing) [CN/CN]; 中

国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。刘涛 (LIU, Tao) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。张爱群 (ZHANG, Aiqun) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 104 号 1 号楼 601 室, Beijing 100120 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

[见续页]

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR INCREASING SOLID CONTENT OF FCC CATALYST

(54) 发明名称: 一种高固体含量流化催化裂化催化剂制备方法

(57) Abstract: A preparation method of FCC catalyst includes mixing water, clay, molecular sieve slurry, aluminum containing adhesive and pseudo-boehmite into homogeneous catalyst slurry, aging at the temperature of 25~80°C, and spray drying to get catalyst product, wherein the pseudo-boehmite is added into a reactor after addition of aluminum containing adhesive; and dissociated hydrogen ion is utilized to acidify pseudo-boehmite instead of adding inorganic acid, and the particle size D[V, 0.5] of pseudo-boehmite is reduced to not more than 4 μm to lower its influence on the abrasion index by mechanical dispersion with high speed. The method can increase the solid content of slurry to more than 45 wt%, thereby improving catalyst production efficiency, and lowering production cost and pollution of acidic gas to environment. The catalyst prepared has high pore volume and micro activity.

(57) 摘要:

一种流化催化裂化催化剂的制备方法, 将水、粘土、分子筛浆液、含铝粘结剂和拟薄水铝石打浆混合均匀制成催化剂浆液, 在 25~80°C 温度下老化反应, 最后均质喷雾干燥制得催化剂。制备过程中拟薄水铝石在含铝粘结剂之后加入反应釜内, 并且不加入无机酸酸化拟薄水铝石, 而是利用浆液中的游离 H⁺ 离子软化拟薄水铝石, 并进行机械物理高速分散, 使拟薄水铝石粒度 D[V, 0.5] 不大于 4 μm, 降低其对催化剂磨损指数的影响。此方法可使浆液的固含量提高到 45 重% 以上, 提高了催化剂的生产效率, 降低了生产成本和酸性气体对环境的污染; 制得的催化剂具有较高的孔体积和微反活性。

WO 2010/102430 A1

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种高固体含量流化催化裂化催化剂制备方法

技术领域

本发明涉及流化催化裂化（FCC）催化剂的制备方法，具体涉及一种高固体含量的流化催化裂化催化剂的制备方法。

技术背景

流化催化裂化（FCC）工艺是原油二次加工的主要过程，是国内外重油深度加工生产车用燃料的重要手段。随着加工原料重质化、劣质化程度加重以及车用燃料需求量上升，该工艺所需的 FCC 催化剂消耗量在不断增加；同时由于加工重油和 FCC 工艺技术的发展需求，分子筛活性组分在 FCC 催化剂中的比例也呈现增加趋势。通常，制备半合成 FCC 催化剂的工艺过程是将粘结剂（如铝溶胶）、拟薄水铝石、粘土、无机酸以及分子筛等原料制成浆液，通过喷雾成型和后处理得到催化剂产品。但是该工艺存在催化剂喷雾成型前的胶体固含量低，分子筛活性组分与其它组分（称作基质组分）混合不均匀等突出问题，导致催化剂生产成本低、成型微球颗粒大小不均匀、球形度差和催化剂活性中心热稳定性差，不能充分发挥催化剂中分子筛的反应性能。因此，人们开发了高固含量 FCC 催化剂的制备方法。

USP4476239 和 USP4443553 报道了一种裂化催化剂的制备方法，其特征是在催化剂浆液中加入分散剂 $[Al_2(OH)_{6-y}Cl_y]_x$ 或 $Al_2(OH)_5NO_3$ ，降低催化剂浆液的粘度，从而提高催化剂喷雾浆液的固含量。该专利中，含有铝基粘结剂、粘土、硅源和分子筛的催化剂浆液，不加分散剂时催化剂浆液的固含量为 20~25%，加入所说的分散剂后催化剂浆液的固含量可增加至 30%。其制备流程为：在反应釜内依次加入化学水和拟薄水铝石，打浆均匀后再加入无机酸进行酸化胶溶反应，反应结束后依次加入高岭土和分子筛浆液，打浆混合均匀后加入多聚硅酸铵进行分散，降低催化剂浆液粘度，将所得催化剂浆液喷雾干燥，获得催化剂成品。

CN1032498A 介绍了一种半合成流化催化裂化催化剂的制备方法，即在催化剂干燥前，在喷雾浆液中加入占催化剂干基含量 0.01~0.15% 的分子量为 250~500 万单位的聚丙烯酰胺作为分散剂，该方法可在保证催化剂性能不受影响的前提下，降低催化剂浆液粘度 10~50%，由此不但大大提高了水浆液的固含量，提高了干燥效率，节省了能耗，

而且大大减少了管壁和喷雾干燥装置内壁上物料的粘结现象。

CN1081219C 公开了一种提高催化剂喷雾浆液固含量的方法，该方法包括将分子筛浆液、铝溶胶、拟薄水铝石、粘土以及无机酸进行打浆，其特征在于分子筛在粘土和无机酸之前加入，无机酸在铝溶胶之后加入，优选的是无机酸在铝溶胶和拟薄水铝石之后加入。该方法可以明显提高喷雾干燥前催化剂浆液的固含量（最高为 45m%），缩短成胶时间，从而提高催化剂生产效率，并降低能耗和生产成本。

CN1081218C 公开了一种提高催化剂喷雾浆液固含量的方法，该方法包括将分子筛浆液、铝胶、拟薄水铝石、粘土以及无机酸进行打浆，使浆液的固含量为 25~45%，其特征在于铝溶胶在粘土和无机酸之前加入，分子筛浆液在无机酸之后加入，优选的是无机酸在铝溶胶和拟薄水铝石之后加入。该方法也可以提高喷雾干燥前催化剂浆液的固含量。

CN1362472A 公开了一种裂化催化剂的制备方法，包括将分子筛浆液、拟薄水铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀，加入或不加入铝溶胶，制成催化剂浆液，然后喷雾干燥；其特征在于使拟薄水铝石胶溶所加入无机酸的量以催化剂浆液粘度为控制指标，盐酸的加入量以使催化剂浆液粘度控制在 10000~100000cp 范围为准。该专利提供的方法与现有工艺技术相比，可以避免因为拟薄水铝石耗酸量的波动引起的催化剂强度和孔体积的波动，催化剂固质量含量为 25~52%。

CN1270203A 公开了一种裂化催化剂的制备方法，该方法包括将分子筛浆液、铝溶胶、拟薄水铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后喷雾干燥；其特征在于分子筛和/或铝溶胶在粘土和无机酸之前加入，无机酸在铝溶胶之后加入，其余物料的加入顺序没有特别的限制，并且所说催化剂浆液中含有一种减粘剂；其中所说减粘剂为磷酸铵、磷酸氢二铵或磷酸二氢铵，或者是它们的混合物，减粘剂的加入量为催化剂干基重量的 0.1~2%；所说无机酸与拟薄水铝石中的 Al_2O_3 的重量比为 0.02~0.25；所说催化剂浆液的固重量含量为 30~55%。本发明提供的方法与现有技术的方法相比，可以大大提高喷雾干燥前催化剂浆液的固含量，缩短成胶时间，从而提高催化剂的生产效率，并降低能耗和生产成本。

上述专利方法虽然在一定程度上提高了 FCC 催化剂喷雾成型前的胶体固质量含量，为 25~50%，但共同的特点是在制备过程中加入拟薄水铝石之后必须加入无机酸对拟薄水铝石进行酸化胶溶反应，因而不可避免地存在以下问题：1）由于无机酸在拟薄水铝

石之后加入，无机酸与拟薄水铝石之间的反应难以均匀发生，总是存在局部过度反应现象，导致浆液粘度迅速增加；2) 当分子筛浆液先加入时，后加入的无机酸会发生局部破坏分子筛现象，同时由于体系酸度不能控制太低（一般 pH 大于 2.8），拟薄水铝石难以充分细化，尤其是当分子筛含量较高时，催化剂的抗磨损强度变差，使用性能大受影响；3) 无机酸的加入严重腐蚀设备，同时喷雾干燥时产生的酸性气体对周围环境产生污染。

发明内容

本发明提供一种新型高固含量 FCC 催化剂制备方法，即在催化剂制备过程中不加入无机酸进行酸化拟薄水铝石反应，而是采用机械物理高速分散的方法对其进行分散细化，有效解决拟薄水铝石胶溶状态对催化剂固含量和磨损指数的影响，可提高催化剂喷雾成型前胶体固含量，实现 FCC 催化剂清洁高效的生产目标。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法是：将制备催化剂所需的各种物料，水、粘土、分子筛浆液、含铝粘结剂、拟薄水铝石和分散剂加入反应釜，打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后在 25~80℃ 下老化反应 10min~100min，最后均质喷雾干燥制得高固含量 FCC 催化剂。本发明的技术特征在于拟薄水铝石在铝溶胶之后加入反应釜，并充分打浆 20min~120min，之后用机械物理法将拟薄水铝石高速分散，使拟薄水铝石粒度 $D[V, 0.5]$ 不大于 $4\mu m$ ，减小其对催化剂磨损指数的影响。本方法对其余物料加入顺序不限制。催化剂浆液的组成（按照催化剂干基质量计）为分子筛 15~50%，粘土 15~60%，拟薄水铝石 8~30%，含铝粘结剂（按氧化铝计）3~18%，所得浆液固含量为 35~55%。所说的催化剂浆液还含有 0~8% 的氧化稀土、氧化锌、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化钒、氧化铜的一种或几种氧化物或者其前驱物；其中优选的是氧化稀土、氧化硅或者它们的前驱物。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法，所说的分子筛为 Y 型沸石（包括各种改性 Y 型沸石）或者是 Y 型沸石与 ZSM 沸石、 β 沸石、 Ω 沸石、MCM 沸石、SAPO 沸石之一或几个的混合物；其中优选 Y 型沸石或是 Y 型沸石与 ZSM-5 沸石的混合物。其中所说的改性 Y 型沸石为 HY、NH₄Y、REY、USY、REUSY、其它元素改性 Y 沸石的一种，或者它们的混合物。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法所说的粘土为高岭土、海泡石、埃洛石、

蒙脱土中的一种或者是它们的混合物；其中优选高岭土、埃洛石或是它们的混合物；最优选的是高岭土。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法所说的拟薄水铝石可以为一水软铝石、三水软铝石、拜耳石，优选的是一水软铝石。

本发明所述的含铝粘结剂包括铝溶胶、碱式氯化铝、酸改性高岭土，可通过下述途径之一获得：

- (1) 金属铝加盐酸（或氯化铝）反应
- (2) 结晶氯化铝热解过程
- (3) 无机酸与高岭土或焙烧高岭土进行反应
- (4) 其它途径，如在压力下将盐酸和氢氧化铝反应

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法的优选方案是：铝溶胶在所有物料之前加入，拟薄水铝石在分子筛之前加入。如先将含铝粘结剂和水加入反应釜，然后向其中加入粘土和拟薄水铝石，搅拌均匀后，高速分散至物料粒度 $[V, 0.5]$ 不大于 $4\mu m$ ，再加入分子筛浆液，混合均匀后加入分散剂，然后升温老化 10min~100min，将所得浆液喷雾干燥制得催化剂。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法还可以是：先将含铝粘结剂和水加入反应釜，然后加入拟薄水铝石缓和反应 20min~120min，高速分散至物料粒度 $[V, 0.5]$ 不大于 $4\mu m$ ，最后加入分子筛与粘土，搅拌均匀后，加入分散剂，搅拌均匀，然后升温老化 10min~100min，将所得浆液喷雾干燥制得催化剂。

本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法还可以是：先将含铝粘结剂和化学水加入反应釜，然后加入拟薄水铝石进行缓和反应 20min~120min，高速分散至物料粒度 $[V, 0.5]$ 不大于 $4\mu m$ ，然后升温老化 10min~100min，最后加入分子筛与粘土，搅拌均匀后将所得浆液喷雾干燥制得催化剂。

具体实施方式

下面的实例对本发明的特点作进一步的说明，但本发明的保护范围并不受这些实例的限制。

在各个实例中，采用 Cole Parmer 98936-15 旋转粘度计测量浆液的粘度，测量条件为：转速 20rpm、转轴 R4；所得催化剂理化指标的测量方法如表 1 所示。

表 1 催化剂分析评定方法

项 目	方 法	标 准 号
孔体积 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	水滴法	Q/SYLS 0521-2002
磨损指数 $\text{m}\%$	气升法	Q/SYLS 0518-2002
微反活性 (800℃, 17 小时) $\text{m}\%$	微型固定床反应	Q/SYLS 0589-2002
反应选择性	固定流化床反应	Q/SYLS 0641-2002
汽油辛烷值	色谱法	M213-02-07-2003
汽油组成 $\text{v}\%$	色谱法	北京石科院软件

实例中所用原料规格如下:

- 1[#]拟薄水铝石 (山东铝厂, 灼减 39.6%, 胶溶指数不小于 95%)、2[#]拟薄水铝石 (山西铝厂, 灼减 40.4%, 胶溶指数不小于 95%)、高岭土 (灼减 25.4%, 高岭石含量不小于 85%)、埃洛石 (灼减 19.2%, 埃洛石不小于 90%); 铝溶胶 (含氧化铝 23.0%); 氯化稀土 (氧化稀土含量为 308.75g/L), 水玻璃 (含氧化硅 250g/L), 均为工业合格品, 采自兰州石化公司催化剂厂。
- USY 分子筛 (灼减 4.8%, 晶胞参数 a_0 为 2.452nm)、REUSY 分子筛 (灼减 5.3%, 氧化稀土 8.5%, 晶胞参数 a_0 为 2.462nm)、REY (灼减 4.4%, 氧化稀土 18.1%), 均为合格工业品, 采自兰州石化公司催化剂厂; 高硅 ZSM-5 (灼减 5.1%, 硅铝比大于 300), 工业合格品, 上海复旦大学生产。

实施例 1

在反应釜中加入 573 克去离子水、32ml 的氯化稀土、1441 克铝溶胶和 1284 克 1[#]拟薄水铝石, 混合打浆 60 分钟后再用高速分散机分散至物料粒度 $[V, 0.5]$ 等于 $3\mu\text{m}$, 之后加入 1852 克高岭土, 搅拌 30 分钟, 之后再加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 1384 克 REUSY 分子筛、19 克复旦 ZSM-5 分子筛、48 克 β 沸石与 2615 克去离子水混合的分子筛浆液, 搅拌 1 小时后升温至 60℃老化 60 分钟, 然后均质喷雾干燥, 将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时, 然后加入 8 倍去离子水, 搅拌均匀, 在 80℃洗涤 15 分钟, 过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂, 记做 A-1。

催化剂 A-1 喷雾浆液的固重量含量为 43.5%, 浆液粘度为 4058 厘泊, 所得催化剂的磨损指数为 1.5, 孔体积为 $0.43\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 微反活性 65。

实施例 2

在反应釜中加入 929 克去离子水、1622 克铝溶胶、1156 克 1[#]拟薄水铝石和 1902 克高岭土，混合打浆 60 分钟后，再用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 2 μm ，之后再加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 1573 克 REUSY 分子筛、43 克复旦 ZSM-5 分子筛与 2468 克去离子水混合的分子筛浆液，再加入 13ml 的水玻璃，搅拌 1 小时后升温至 60℃老化 120 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-2。

催化剂 A-2 喷雾浆液的固重量含量为 41%，浆液粘度为 4319 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 1.2，孔体积为 0.42mL·g⁻¹，微反活性 65。

实施例 3

在反应釜中加入 3104 克去离子水、1465 克 REUSY 分子筛和 43 克复旦 ZSM-5 分子筛，混合均匀后再依次加入 1261 克铝溶胶、2103 克高岭土和 963 克 1[#]拟薄水铝石，搅拌 100 分钟后，用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 3.6 μm ，然后升温至 70℃老化 40 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-3。

催化剂 A-3 喷雾浆液的固重量含量为 44.2%，浆液粘度为 4835 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 1.6，孔体积为 0.43mL·g⁻¹，微反活性 64。

实施例 4

在反应釜中依次加入 1782 克去离子水、1662 克铝溶胶和 2003 克高岭土，混合均匀后再加入 1091 克 1[#]拟薄水铝石，混合打浆 80 分钟后再用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 1.5 μm ，之后再加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 814 克 USY 分子筛、629 克的 REUSY、43 克复旦 ZSM-5 分子筛、18 克 β 沸石与 2482 克去离子水混合的分子筛浆液，再加入 79ml 的水玻璃，搅拌 1 小时后升温至 40℃老化 80 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-4。

催化剂 A-4 喷雾浆液的固重量含量为 38%，浆液粘度为 3549 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 0.8，孔体积为 0.40mL·g⁻¹，微反活性 65。

实施例 5

在反应釜中加入 1871 克去离子水、326 克 USY 分子筛和 764 克的 REUSY 分子筛，混合均匀后再依次加入 1622 克铝溶胶、2603 克高岭土和 899 克 1[#]拟薄水铝石，搅拌 30 分钟后，用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 $2.5\ \mu\text{m}$ ，然后升温至 80℃老化 15 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-5。

催化剂 A-5 喷雾浆液的固重量含量为 49%，浆液粘度为 5327 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 1.0，孔体积为 $0.44\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ，微反活性 65。

实施例 6

在反应釜中加入 1918 克去离子水、1124 克 REUSY 分子筛，混合均匀后再依次加入 901 克铝溶胶、2904 克高岭土和 770 克 2[#]拟薄水铝石，搅拌 40 分钟后，用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 $2.0\ \mu\text{m}$ ，然后升温至 50℃老化 40 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-6。

催化剂 A-6 喷雾浆液的固重量含量为 52%，浆液粘度为 4905 厘泊，所得催化剂磨损指数为 1.4，孔体积为 $0.43\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ，微反活性 63。

实施例 7

在反应釜中加入 1370 克去离子水、1441 克碱式氯化铝、1156 克 2[#]拟薄水铝石、1502 克高岭土和 535 克埃洛石，混合打浆 70 分钟后，再用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 $2.0\ \mu\text{m}$ ，之后再加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 1528 克 REUSY 分子筛、43 克复旦 ZSM-5 分子筛与 2397 克去离子水混合的分子筛浆液，搅拌 1 小时后升温至 70℃老化 50 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂，记做 A-7。

催化剂 A-7 喷雾浆液的固重量含量为 40%，浆液粘度为 4195 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 1.8，孔体积为 $0.42\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ，微反活性 66。

实施例 8

在反应釜中加入 2637 克去离子水、1483 克 REUSY 分子筛和 43 克复旦 ZSM-5 分子筛，混合均匀后再依次加入 1261 克碱式氯化铝、83ml 的氯化稀土、2253 克高岭土和

963 克 1[#]拟薄水铝石, 搅拌 100 分钟后, 用高速分散机分散至物料粒度[V, 0.5]等于 3.0 μm , 然后升温至 55 $^{\circ}\text{C}$ 老化 120 分钟, 然后均质喷雾干燥, 将所得催化剂微球在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 0.5 小时, 然后加入 8 倍去离子水, 搅拌均匀, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 洗涤 15 分钟, 过滤干燥即得本发明方法制备的 FCC 催化剂, 记做 A-8。

催化剂 A-8 喷雾浆液的固重量含量为 46%, 浆液粘度为 5028 厘泊, 所得催化剂的磨损指数为 1.5, 孔体积为 0.42 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 微反活性 65。

对比例 1

在反应釜中加入 1441 克铝溶胶和 573 克去离子水, 在搅拌的同时加入 1284 克 1[#]拟薄水铝石, 打浆 20 分钟加入 1852 克高岭土, 搅拌打浆 40 分钟后加入 305 克浓度为 22%的盐酸, 搅拌 30 分钟后, 加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 1384 克 REUSY 分子筛, 43 克复旦 ZSM-5 分子筛与 2615 克去离子水混合的分子筛浆液, 打浆 30 分钟后进行喷雾干燥, 将所得催化剂微球在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 0.5 小时, 然后加入 8 倍去离子水, 搅拌均匀, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 洗涤 15 分钟, 过滤干燥即得 FCC 催化剂, 记做 B-1。

催化剂 B-1 的喷雾浆液的固重量含量为 43.2%, 浆液粘度为 13092 厘泊, 所得催化剂的磨损指数为 2.7, 孔体积为 0.40 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 微反活性 63。

数据表明, 采用该方法提高固含量时催化剂浆液的粘度高、流动性差, 在实际生产中还可能存在催化剂抗磨损指数较高的问题; 在喷雾成型中因加入大量盐酸所产生的酸性气体部分破坏了分子筛结构, 降低了催化剂的微反活性。

对比例 2

在反应釜中加入 929 克去离子水和 1902 克高岭土, 打浆 30 分钟后加入 230 克浓度为 35%的盐酸, 混合均匀后反应 1 小时, 在搅拌状态下加入 1156 克 1[#]拟薄水铝石, 搅拌后 0.5 小时后升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ 老化 1 小时, 再加入 1622 克铝溶胶, 搅拌 20 分钟后, 加入由 1573 克 REUSY 分子筛、43 克复旦 ZSM-5 分子筛与 2468 克去离子水混合的分子筛浆液, 打浆 30 分钟后进行喷雾干燥, 将所得催化剂微球在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 0.5 小时, 然后加入去离子水, 搅拌均匀, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 洗涤 15 分钟, 过滤干燥即得 FCC 催化剂, 记做 B-2。

催化剂 B-2 的喷雾浆液的固重量含量为 41%, 浆液粘度为 12653 厘泊, 所得催化剂的磨损指数为 1.7, 孔体积为 0.38 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 微反活性 62。

数据表明, 采用该方法制备的高固含量催化剂, 由于拟薄水铝石胶溶状态的限制,

催化剂固含量已达到极限，浆液粘度大、流动性差，增加了工业生产的难度；同时由于浆液粘度大，分子筛与基质混合不均匀，导致催化剂微反活性偏低。

对比例 3

在反应釜中加入用胶体磨磨至平均粒径小于 5 微米的由 3065 克去离子水与 1628 克 REUSY 分子筛组成的浆液，在加入 1622 克铝溶胶，然后在搅拌的同时加入 1522 克高岭土，搅拌 15 分钟后加入 1284 克 1[#]拟薄水铝石，搅拌 20 分钟加入 305 克浓度为 22% 的盐酸，打浆 30 分钟后进行喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得 FCC 催化剂，记做 B-3。

催化剂 B-3 的喷雾浆液的固重量含量为 38.7%，浆液粘度为 7248 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 3.9，孔体积为 0.41mL·g⁻¹，微反活性 63。

数据表明当催化剂中分子筛含量较高时，如果采用该方法提高催化剂浆液固含量，催化剂的抗磨损指数较高，同时催化剂的微反活性偏低。

对比例 4

在反应釜中加入 503 克去离子水、1261 克铝溶胶和 963 克 1[#]拟薄水铝石，高速分散至物料粒度[V, 0.5]等于 7.5 μm，之后再加入已用胶体磨磨细至平均粒径小于 5 微米的 1465 克 REUSY 分子筛、43 克复旦 ZSM-5 分子筛与 2691 克去离子水混合的分子筛浆液，混合均匀后加入 2103 克高岭土，搅拌 1 小时后升温至 50℃老化 60 分钟，然后均质喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 0.5 小时，然后加入 8 倍去离子水，搅拌均匀，在 80℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得 FCC 催化剂，记做 A-3。

催化剂 A-3 的喷雾浆液的固重量含量为 44.2%，浆液粘度为 5638 厘泊，所得催化剂的磨损指数为 3.8，孔体积为 0.40mL·g⁻¹，微反活性 65。

数据表明采用该方法当拟薄水铝石粒径较大时，催化剂磨损指数不能满足工业指标。

工业实用性

对于采用拟薄水铝石和含铝粘结剂复合制备的半合成 FCC 催化剂，拟薄水铝石的存在状态是影响催化剂浆液固含量高低和催化剂抗磨损强度的重要因素。本发明的技术关

键是着力控制拟薄水铝石的存在状态,在催化剂制备过程中不加入无机酸酸化拟薄水铝石,而是利用催化剂制备体系游离的 H^+ 离子将拟薄水铝石表面进行软化,消耗游离的 H^+ 离子,降低 H^+ 离子在喷雾干燥时对分子筛的破坏,提高催化剂的初始裂化活性;同时在制备过程中对已经软化的拟薄水铝石粒子进行机械物理分散,降低其对催化剂磨损指数的影响,并使之与其他组分充分混合均匀,增加了基质组分对分子筛组分的活性协同保护作用。因此,与现有技术相比,在不影响催化剂浆液流动性的前提下,按照本发明提供的高固含量 FCC 催化剂制备方法所制备的催化剂浆液固质量含量可提高至 35%~55%,所得催化剂理化性能和反应性能不受负面影响。该技术的实施可以显著提高催化剂的生产效率,减少生产过程中的污染物排放量,并降低催化剂闪蒸能耗和生产成本。评价结果表明,采用该技术制备的 FCC 催化剂具有开放式的中大孔孔道结构,催化剂的重油转化能力得到明显改善,增加了高附加值产品的收率。

表 2 是本发明方法制备催化剂与对比催化剂在固定流化床装置上的评价结果。固定流化床反应温度 500°C , 剂油比为 4, 空速 15h^{-1} , 原料油为新疆油掺炼 30% 的减压渣油。

表 2 催化剂在固定流化床上的评价结果

实验编号	实施例 1	对比例 1	对比例 3
催化剂	A-1	B-1	B-3
磨损指数, %	1.5	2.7	3.3
孔体积, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.40	0.40	0.41
微反活性, %	79	77	76
干气, %	1.78	1.81	1.80
液化气, %	16.17	16.07	15.91
汽油, %	48.64	48.10	48.30
柴油, %	17.32	17.42	17.13
重油, %	7.90	8.38	8.58
焦炭, %	8.03	8.00	8.15
总计, %	99.84	99.78	99.87
转化率, %	74.63	73.98	74.16
总液收, %	82.14	81.59	81.30
轻收, %	65.96	65.52	65.43
汽油烯烃, v%	13.43	15.13	15.29

MON	81.6	81.4	81.7
RON	91.5	91.9	91.6

从表 2 可知,与对比例制备的催化剂 B-1 和 B-3 相比,本发明工艺方法制备的催化剂 A-1 具有最好的重油转化能力和最高的总液收,同时生成汽油的烯烃含量较低,催化剂的总体反应性能得到改善。

权利要求书

1. 一种高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，将制备催化剂所需的物料，水、粘土、分子筛浆液、含铝粘结剂和拟薄水铝石加入反应釜，打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后在 25~80℃ 下老化反应 10min~100min，最后均质喷雾干燥制得催化剂；其特征在于：所述的拟薄水铝石在含铝粘结剂加入反应釜后加入反应釜，并进行机械物理高速分散，使拟薄水铝石粒度 $D[V, 0.5]$ 不大于 $4\mu m$ ，其它物料加料顺序不限。

2. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的催化剂浆液的组成按干基质量计，至少含有分子筛 15~50%，粘土 15~60%，拟薄水铝石 8~30%，含铝粘结剂按氧化铝计为 3~18%。

3. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：按质量计，所述的催化剂浆液中含有 0~8% 的氧化稀土、氧化锌、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化钒、氧化铜的一种或多种氧化物或者其前驱物。

4. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的分子筛为 Y 型沸石或者是 Y 型沸石与 ZSM 沸石、 β 沸石、 Ω 沸石、MCM 沸石、SAPO 沸石中的一种或多种混合物。

5. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的分子筛为 Y 型沸石与 ZSM-5 沸石的混合物。

6. 按照权利要求 5 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的 Y 型沸石为改性 Y 型沸石。

7. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的粘土为高岭土。

8. 按照权利要求 1 所述的高固含量流化催化裂化催化剂制备方法，其特征在于：所述的含铝粘结剂为铝溶胶或碱式氯化铝。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/000500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J;C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI PAJ EPODOC CNPAT CNKI: F C C ZEOLITE? MOLECULAR SIEVE? CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE?
ALUMOSILICATE? CLAY KAOLIN? MONTMORILLONITE MEERSCHAUM SEPIOLITE HALLOYSITE SMECTITE
ALUMINUM ALUMINIUM SOL CHLORIDE CHLORHYDROXIDE CHLOROXYDROL ALUMINUM ALUMINIUM BONDING
BINDING ADHESIVE BINDER? +BOEHMITE BAYERITE FLUID CATALYTIC CRACKING

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1247885 A (CHINA PETRO-CHEM CORP ET-AL) 22 Mar. 2000 (22.03.2000) example 1; paragraphs 5-7 of page 2 in the description	1-8
A	US200814 6436 A (MONIQUE VANDER ZON ET-AL) 19 Jun. 2008 (19.06.2008) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 Dec. 2009 (04.12.2009)	Date of mailing of the international search report 17 Dec. 2009 (17.12.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer XU, Jun Telephone No. (86-10)62084049

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/000500

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1247885 A	22.03.2000	CN1081218 C	20.03.2002
US200814 6436 A	19.06.2008	WO2008058875 A1	22.05.2008
		US7442664 B2	28.10.2008
		CA2669210 A	22.05. 2008
		EP2086675 A	12.08.2009
		CN101563158 A	21-10-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/000500

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J37/04 (2006.01) i

B01J29/00 (2006.01) i

C10G11/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/000500

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J; C10G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI PAJ EPODOC CNPAT CNKI: 分子筛 沸石 硅铝酸盐 粘土 高岭土 蒙脱土 海泡石 埃洛石 蒙脱石 铝溶胶 氯化铝 含铝 黏合剂 粘合剂 粘结剂 拟薄水铝石 勃姆石 波美石 一水软铝石 三水铝石 拜耳石 催化裂化 F C C ZEOLITE? MOLECULAR SIEVE? CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE? ALUMOSILICATE? CLAY KAOLIN? MONTMORILLONITE MEERSCHAUM SEPIOLITE HALLOYSITE SMECTITE ALUMINUM ALUMINIUM SOL CHLORIDE CHLORHYDROXIDE CHLOROHYDROL ALUMINUM ALUMINIUM BONDING BINDING ADHESIVE BINDER? +BOEHMITE BAYERITE FLUID CATALYTIC CRACKING

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1247885 A (中国石油化工集团公司等) 22.3 月 2000 (22.03.2000) 实施例 1, 说明书第 2 页第 5-7 段	1-8
A	US200814 6436 A (MONIQUE VAN DER ZON 等) 19.6 月 2008 (19.06.2008) 全文	1-8

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
04.12 月 2009 (04.12.2009)

国际检索报告邮寄日期
17.12 月 2009 (17.12.2009)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

许俊
电话号码: (86-10) **62084049**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/000500

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1247885 A	22.03.2000	CN1081218 C	20.03.2002
US200814 6436 A	19.06.2008	WO2008058875 A1	22.05.2008
		US7442664 B2	28.10.2008
		CA2669210 A	22.05. 2008
		EP2086675 A	12.08.2009
		CN101563158 A	21-10-2009

续 A.主题的分类:

B01J37/04 (2006.01) i

B01J29/00 (2006.01) i

C10G11/02 (2006.01) i