

催化裂化催化剂用组合物、催化裂化催化剂及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 7 月 4 日提交的中国专利申请 202310812512.7 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及催化剂领域，具体涉及一种催化裂化催化剂用组合物、催化裂化催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

催化裂化作为重油轻质化的主要手段，在我国占有重要地位，加工能力超过 2 亿吨。为了提升装置经济效益，实现原油资源的“吃干榨尽”，往往需要提升装置的渣油掺炼比例，而渣油里通常含有较高的重金属 V 等，其在催化裂化过程中容易形成钒酸，从而导致催化剂活性组分分子筛结构永久破坏，导致重油转化能力下降，污染焦生成。同时，催化裂化装置作为炼厂最大的碳排放源，直接或间接地排放了大量的温室气体，催化裂化装置的碳排放控制已经成为了石油化工行业的重点研究课题。因此，亟需开发抗重金属低生焦重油催化裂化催化剂，降低催化裂化装置的碳排放。

现有的抗重金属催化剂的技术一般是在成型过程中添加抗重金属基质、在载体上进行金属涂层的设计或者制备抗重金属助剂。CN202010203656.9 公开了一种抗重金属污染的催化裂化催化剂及其制备方法和应用，涉及一种抗重金属污染的催化裂化催化剂，催化裂化催化剂具有核壳结构，核壳结构包括含有催化裂化催化剂成品颗粒的内核，以及含有稀土金属氧化物的外壳。本发明的催化裂化催化剂抗重金属钒污染效果好，将其用于高钒原料油催化裂化过程时原料油的转化率高，干气和焦炭的选择性低。CN1073614C 公开了一种含稀土的抗钒中毒的烃类裂化催化剂的制备方法，该方法是将混合稀土溶液用选自氨水、磷酸氢铵或磷酸铵、碳酸铵或者是它们的混合物的一种沉淀剂沉淀后，将其与载体浆液和分子筛浆液混合，然后喷雾干燥成形。该方法工艺简单，且所得催化剂具有良好的抗钒中毒性能。CN1223403C 公开了一种新基质型抗重金属的 FCC 催化剂及其制备方法。这种催化剂含有 20~80m% 的粘土、5~40m% 的粘结剂、1~25m% 的金属捕集组分(如草酸稀土)、0~30m% 的其他氧化物(如活性氧化铝)、5~40m% 的选自晶胞常数为 2.432~2.472nm 的八面沸石、ZSM-5 沸石、β 沸石或其混合物。该催化剂具有优良的抗重金属性能，适用于作为裂化 Ni、V 等含量较高的重油的催化剂。CN201210420981.6 公开一种金属捕集剂及其制备方法和应用，金属捕集剂中含有氧化镁、氧化铝和磷铝助剂，且至少部分氧化镁和至少部分氧化铝形成镁铝尖晶石结构，其中，金属捕集剂的堆积密度为 0.85-1.2g/cm³。CN201110100491.3 公开了一种用于重质油催化裂化过程中的硅载体碳酸钡微球抗钒助剂及其制备方法，当其以助剂形式用于重质油催化裂化过程中时，能降低进料油中钒对系统中催化剂的中毒作用，提高转化效率和轻质烃的收率并具有低的焦炭产率。

已有技术对于捕集重金属 V，抑制其对分子筛活性组分的破坏都有一定的作用，然而

也存在制备过程复杂, 稀释主剂的裂化活性, 导致产品中汽油和液化气等高价产品的收率降低等问题。Y 型分子筛由于其具有独特的三维孔道结构和适宜的酸性及良好的稳定性, 依然是 FCC 催化剂的主要活性组分, 其性能决定了催化剂的活性、稳定性、重油转化性能、抗重金属性能和产品选择性。NaY 分子筛本身不具有酸性, 通常需要进行交换改性, 去除其 Na 离子, 调变其酸性和孔道结构。目前常用的改性方法是采用铵盐或/和稀土进行交换, 经过热或水热焙烧制备不同酸性和孔道结构的改性 REHY 或 REUSY 型分子筛。目前 REHY 或 REUSY 型分子筛制备方法大致分为两类: 一是将 NaY 分子筛先交换少量稀土离子和或铵根离子, 焙烧后进行稀土离子和或铵根离子或是脱铝处理制成 REUSY 分子筛; 二是先将 NaY 分子筛先制成 USY 分子筛, 然后再交换稀土制备 REUSY。

CN200610087535.2 公开了一种 REY 分子筛的制备方法。将 NaY 分子筛与含稀土离子的水溶液接触或者与含稀土离子的水溶液和含铝离子的溶液或胶体接触后, 与外加沉淀剂接触使部分稀土沉淀在分子筛上, 再进行水热处理, 最后与铵盐水溶液接触, 制备的分子筛抗钒能力强。

CN200710121664.3 提供了一种催化裂化催化剂, 含有以干基计 10 重量%-50 重量%的 REY 型分子筛、以氧化物计 10 重量%-40 重量%的无机氧化物粘结剂和以干基计 10 重量%-70 重量%的粘土; 其中, 所述 REY 分子筛由以下方法制备: 将 NaY 分子筛与含稀土离子的水溶液接触或者与含稀土离子的水溶液和含铝离子的溶液或胶体接触后, 与外加沉淀剂接触使部分稀土沉淀在分子筛上, 再进行水热处理, 最后与铵盐水溶液接触, 其中所述的沉淀剂为碱性水溶液。发明的催化剂重油裂化能力强, 汽油收率高, 抗钒污染能力强。

CN201511020519.7 提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法, 该方法包括将 NaY 分子筛先用铵盐交换, 过滤后混合含元素周期表中 IIIB 元素的化合物, 不经洗涤直接进行喷雾干燥和水热焙烧, 然后再用铵盐交换, 加入沉淀剂或者沉淀剂和助滤剂, 过滤后进行或不进行水热焙烧。本发明方法 Y 型分子筛制备过程中 IIIB 元素基本不损失, 交换浆液容易过滤, 分子筛收率高, 同时具有优良的活性、水热稳定性和抗重金属污染性能。

CN201280056377.8 公开了在沸石上离子交换的方法。发明涉及一种将含有钠离子和稀土金属离子的沸石中的钠离子交换为铵离子的改进方法。为了该交换, 目前使用铵盐如硫酸铵、硝酸铵或氯化铵的水溶液。将所得“铵沸石”煅烧以将它们转化为适用作催化剂的 H 形式的沸石, 同时释放氨。根据本发明提议使用碳酸铵而非所提及的铵化合物。与硝酸盐、硫酸盐或氯化物相反, 因为过量的碳酸铵可以二氧化碳和氨的形式再循环, 因此可显著降低不得不排出的盐的量。使用碳酸铵也使从含有稀土金属离子的沸石浸出的稀土金属离子的量最小化。

预交换流程对 Y 型分子筛改性过程的影响, 生物化工, 2019, 5 (1): 87-90, 武传波提出 Y 型分子筛交换水洗的新流程, 并对采用此新流程前后的分子筛组成及性质进行分析和探讨。结果表明采用预交换流程后 Y 型分子筛中的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 含量明显降低, 稀土利用率、一次焙烧结晶度以及成品分子筛的孔体积、比表面明显升高。

液固结合交换法制备 LaY 分子筛的研究, 周雪雁等采用氢氧化镁沉淀稀土 5h, 以高温焙烧的方式用固相交换法制备的 LaY 分子筛, 提高了交换度。

现有技术中, 稀土和铵盐同时交换, 由于存在竞争交换, 导致交换效率低; 铵盐交换

在稀土交换前进行，采用氯化铵、硝酸铵会造成成本高、设备腐蚀等问题，而采用低成本可循环利用的硫酸铵，为避免生成硫酸盐沉淀，需要进行大量的水洗去除硫酸根，又会造成水耗增加。稀土改性的分子筛水热焙烧后，不可避免的存在部分稀土不能定位于方钠石笼，从而在后续采用硫酸铵交换，导致生成硫酸稀土沉淀，造成分子筛硫酸根增加，结晶度降低。预交换虽然可以降低改性分子筛的氧化钠和硫酸根，但是其存在流程长、水耗、成本高的问题。不用铵盐制备的 REY 分子筛则存在生焦高的问题。

总之，现有技术不可避免地带来硫酸根高、结晶度低、设备腐蚀、生产流程长、成本高的问题。因此，急需开发低硫酸根金属离子分子筛的制备新方法，从而提高催化裂化催化剂的活性、稳定性和重油转化能力，避免应用过程中硫酸根转变为硫化物，对设备的腐蚀。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的催化剂制备过程复杂，会稀释主剂的裂化活性，导致产品中汽油和液化气等高价产品的收率降低等问题。提供一种催化裂化催化剂用组合物、催化裂化催化剂及其制备方法和应用，使用该组合物制备得到的催化裂化催化剂具有优异的抗重金属污染性能和焦炭选择性。

本发明第一方面提供一种催化裂化催化剂用组合物，所述组合物包含：稀土改性 Y 型分子筛、粘结剂、基质材料、稀土元素源，以及任选地 REUSY 分子筛，其中，所述稀土改性 Y 型分子筛中， SO_4^{2-} 的含量不大于 1wt%。

本发明第二方面提供了一种催化裂化催化剂的制备方法，该制备方法包括：

(1) 将含本发明所述的催化裂化催化剂用组合物的浆料进行均质、成型、第三焙烧得到催化剂前体；

(2) 催化剂前体进行降钠改性得到所述催化裂化催化剂。

本发明第三方面提供了本发明第二方面所述的催化裂化催化剂的制备方法制备得到的催化裂化催化剂。

本发明第四方面提供了本发明所述的催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

通过上述技术方案，本发明至少具有下述有益效果：

(1) 本发明组合物各个组分之间相互作用，显著提高了其活性、稳定性和重油转化能力；另一方面，由于稀土改性 Y 型分子筛外表面的独立相稀土物质可以优先和重金属，例如 V 生成重金属酸稀土，从而有效保护分子筛晶体结构，抑制了污染焦的生成；

(2) 使用本发明的组合物制备得到的催化裂化催化剂具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中所涉及的“任选地”指随后的物料有或是没有，也随后的操作发生或是不发

生。

在本发明中，没有特殊情况说明下，“第一”、“第二”和“第三”既不表示先后次序，也不表示对各个物料或步骤起限定作用，仅用于区分这不是同一步骤或物料。例如，“第一焙烧”和“第二焙烧”中的“第一”和“第二”，仅用于表示这不是同一焙烧。

本发明中涉及的“干燥”为本领域常规的操作手段，可在常压下干燥，也可在真空条件下干燥，一般在常压、80-120℃下干燥 8-36h。

本发明中涉及的室温为“15-25℃”。

本发明第一方面提供一种催化裂化催化剂用组合物，所述组合物包含：稀土改性 Y 型分子筛、粘结剂、基质材料、稀土元素源，以及任选地 REUSY 分子筛，其中，所述稀土改性 Y 型分子筛中， SO_4^{2-} 的含量不大于 1wt%。

本发明中稀土元素源指能够提供稀土元素的原料。

本发明的发明人经研究发现，本发明中的组合物制备得到的催化剂中的稀土物质可以优选与重金属，例如 V 形成重金属酸稀土，从而有效保护分子筛晶体结构，抑制了污染焦的生成，其催化剂在使用时具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

根据本发明一种优选的实施方式中，稀土元素源以氧化稀土的重量计，所述组合物中包含：15-35 重量%的稀土改性 Y 型分子筛、0-20 重量%的 REUSY 分子筛、6-30 重量%的粘结剂、30-55 重量%的基质材料、0.5-4 重量%的稀土元素源。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂在使用时具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

根据本发明一种特别优选的实施方式中，稀土元素源以氧化稀土的重量计，所述组合物中包含：18-27 重量%的稀土改性 Y 型分子筛、8-15 重量%的 REUSY 分子筛、8-25 重量%的粘结剂、35-45 重量%的基质材料、0.8-3 重量%的稀土元素源。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂在使用时具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述稀土改性 Y 型分子筛中： SO_4^{2-} 的含量不大于 0.5wt%，例如为 0.01wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.27wt%、0.3wt%、0.32wt%、0.41wt%、0.45wt%、0.5wt%，或以上任意两个数值组成的范围，优选为 0.01-0.45wt%。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂具有更好的稳定性和金属利用率，使用其进行催化裂化时，具有优异的抗重金属和低生焦的效果。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述稀土改性 Y 型分子筛中：钠含量以 Na_2O 计不大于 1.5wt%，例如为 0.2wt%、0.5wt%、0.62wt%、0.82wt%、0.92wt%、0.98wt%、1.1wt%、1.2wt%、0.5wt%，或以上任意两个数值组成的范围，优选为 0.5wt%-1.2wt%。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂具有更好的稳定性和金属利用率，使用其进行催化裂化时，具有优异的抗重金属和低生焦的效果。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述稀土改性 Y 型分子筛中：稀土含量以稀土氧化物计为 5wt%-20wt%，例如为 5wt%、6wt%、9wt%、10wt%、10.4wt%、12.4wt%、14.3wt%、15.6wt%、16.1wt%、16.2wt%、19.8wt%、20wt%，或以上任意两个数值组成的范围，优选

为 10-20wt%。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂具有更好的稳定性和金属利用率，能够有效保护催化剂的晶体结构，抑制了污染焦的生成。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述稀土改性 Y 型分子筛的结晶度 C/C_0 为 50%-80%，例如为 50%、55%、58%、60%、62%、63%、65%、70%、80%，或以上任意两个数值组成的范围，优选为 58%-65%。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂具有更好的稳定性和金属利用率，使用其进行催化裂化时，具有优异的抗重金属和低生焦的效果。

根据本发明一种优选的实施方式中，所述稀土改性 Y 型分子筛由 Na 型 Y 分子筛经过改性处理得到，优选所述改性处理包括硫酸铵交换处理步骤。

根据本发明一种特别优选的实施方式中，所述改性处理的方法包括：

- (a) 将 Na 型 Y 分子筛进行稀土离子交换，得到稀土离子浆液；
- (b) 向稀土离子浆液中加入第一沉淀剂，使得所述稀土离子浆液中部分稀土离子进行第一沉淀，得到第一沉淀浆液；
- (c) 将第一沉淀浆液中的固态物质进行第一硫酸铵交换、第一水洗、第一焙烧，得到一交一焙分子筛干粉；
- (d) 含一交一焙分子筛干粉的浆料与第二沉淀剂混合，使得所述一交一焙分子筛干粉中部分稀土离子进行第二沉淀，再依次进行第二硫酸铵交换、第二水洗、任选地热处理，得到所述稀土改性 Y 型分子筛。

本发明中通过上述改性处理在避免了后续硫酸铵交换降钠过程中，交换体系溶液中、分子筛表面或超笼中游离的金属离子和硫酸根生成沉淀，一方面达到降低硫酸根的目的，提高分子筛的结晶度和稳定性，另一方面提高了改性金属利用率，能够显著提高本发明组合物制备得到的催化剂的活性、稳定性和重油转化能力，同时催化剂表面独立相稀土物质可以优先和重金属 V 生成钒酸稀土，从而有效保护分子筛晶体结构，抑制了污染焦的生成，进而使得催化剂具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优和生焦低的特点。

根据本发明一种优选的实施方式，步骤 (a) 中，稀土离子交换的过程包括：在水存在下，Na 型 Y 分子筛与稀土源进行所述稀土离子交换；具体地，将所述 Na 型 Y 分子筛和水混合后，再加入含稀土源的稀土源溶液进行所述稀土离子交换；其中，优选水与 Na 型 Y 分子筛的重量比为 1.5-30:1，优选为 2-5:1；稀土源溶液中的溶剂没有特殊限定，能溶解稀土源的良溶剂均可，本发明中为水，稀土源溶液的浓度一般为 200-400g/L。

根据本发明一种优选的实施方式，进行稀土离子交换时，所述稀土源选自含稀土元素中的至少一种元素的氯酸盐和/或硝酸盐，优选所述稀土元素包括镧、铈和钇中的至少一种。

根据本发明一种优选的实施方式，进行稀土离子交换时，所述 Na 型 Y 分子筛以干基计、稀土源以稀土氧化物计，稀土源在 Na 型 Y 分子筛中的含量为 1-20 重量%，优选为 10-16 重量%。

根据本发明一种优选的实施方式，稀土离子交换时，所述稀土离子交换的条件包括：温度为室温-180℃，优选为 50-80℃。

根据本发明一种优选的实施方式，稀土离子交换时，所述稀土离子交换的条件包括：交换时间为 0.3-3.5h，优选为 0.5-1.5h。

根据本发明一种优选的实施方式，稀土离子交换时，所述稀土离子交换的条件包括：pH 为 2.8-6.5，优选为 3.5-4.5。

根据本发明，本领域技术人员可以理解的是，一般稀土源溶于水呈酸性，如果此时 pH 值偏高，可使用酸性物质例如稀盐酸调至所需 pH。

本发明中加入第一沉淀剂的量依据稀土离子交换浆液中的稀土离子的量而定，优选地，步骤（b）中，所述第一沉淀剂的用量满足所述 Na 型 Y 分子筛中含量为 1-4 重量%的稀土离子经所述第一沉淀的摩尔配比，优选满足所述 Na 型 Y 分子筛中含量为 1.5-2.5 重量%的稀土离子经所述第一沉淀的摩尔配比。采用前述实施方式，避免在后续硫酸铵交换降钠过程中，交换体系溶液中、分子筛表面或超笼中游离的 RE 离子和硫酸根生成沉淀，从而达到降低硫酸根的目的，提高分子筛的结晶度和稳定性，同时提高了稀土利用率，在分子筛表面形成了抗重金属独立相稀土组分，提高了催化剂的抗重金属污染性能。

根据本发明，只要能够实现本发明的目的，步骤（b）中，第一沉淀的条件没有特殊限定，优选步骤（b）中，所述第一沉淀的条件包括：温度为 25-180℃，优选为 50-80℃；和/或，时间为 0.1-5h，优选为 0.1-2h。

根据本发明，可以理解的是，第一沉淀浆液中含有固态物质和水等溶剂，获得第一沉淀浆液中的固态物质的方式没有特殊限定，例如通过过滤、抽干等方式获得。

根据本发明，可以理解的是，步骤（c）中，第一硫酸铵交换指使用硫酸铵进行第一硫酸铵交换，优选地，步骤（c）中，所述第一硫酸铵交换中，硫酸铵的用量为 Na 型 Y 分子筛重量的 5-50 重量%，优选为 10-25 重量%。

根据本发明，只要能够实现本发明的目的，步骤（c）中，第一硫酸铵交换的条件没有特殊限定，优选地，步骤（c）中，第一硫酸铵交换的条件包括：温度为 20-85℃，优选为 50-80℃；和/或，时间为 0.1-5h，优选为 0.1-2h。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第一硫酸铵交换的过程包括：第一沉淀浆液中的固态物质与硫酸铵水溶液进行第一硫酸铵交换，更优选地，所述硫酸铵水溶液的浓度为 20-400g/L，更进一步优选地，所述硫酸铵水溶液的浓度为 120-250g/L。

本发明步骤（c）中的第一水洗是指对第一硫酸铵交换得到的固态物质进行水洗，所述水洗的方式没有特殊限定，例如使用重量为 Na 型 Y 分子筛重量的 1-8 倍，优选为 2-5 倍的水对第一硫酸铵交换得到的固态物质进行淋洗。

根据本发明一种优选的实施方式，步骤（c）中，所述第一焙烧的条件包括：100%水蒸气气氛。使用前述实施方式下的组合物制备得到的催化剂在使用时具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

根据本发明一种优选的实施方式，步骤（c）中，步骤（c）中，所述第一焙烧的条件包括：温度为 400-700℃，优选为 500-650℃。

根据本发明一种优选的实施方式，步骤（c）中，步骤（c）中，所述第一焙烧的条件包括：时间为 0.1-5h，优选为 0.5-3h。

本发明中含一交一焙分子筛干粉的浆料是指水与一交一焙分子筛干粉混合打浆得到的浆料，优选地，步骤（d）中，所述含一交一焙分子筛干粉的浆料中，水与一交一焙分子筛干粉的重量比为 1.5-30: 1，优选为 2-5: 1。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第二沉淀的用量满足所述一交一焙分子筛干粉中含量为 0.5-3 重量%的稀土离子经所述第二沉淀的摩尔配比，优选满足所述一交一焙分子筛干粉中含量为 1-2 重量%的稀土离子经所述第二沉淀的摩尔配比。采用前述实施方式，提高分子筛的结晶度和稳定性，同时提高了稀土利用率，在分子筛表面形成了抗重金属独立相稀土组分，提高了催化剂的抗重金属污染性能。

根据本发明，只要能实现本发明的目的，步骤（d）中，第二沉淀的条件没有特殊限定，优选步骤（d）中，所述第二沉淀的条件包括：温度为 15-40℃，优选为 20-30℃；和/或，时间为 0.1-5h，优选为 0.1-2h。

根据本发明，可以理解的是，步骤（d）中，第二硫酸铵交换指使用硫酸铵进行第二硫酸铵交换，优选地，步骤（d）中，所述第二硫酸铵交换中，硫酸铵的用量为一交一焙分子筛干粉重量的 5-50 重量%，优选为 10-25 重量%。

根据本发明，只要能实现本发明的目的，步骤（d）中，第一硫酸铵交换的条件没有特殊限定，优选地，步骤（d）中，第二硫酸铵交换的条件包括：温度为 20-85℃，优选为 50-80℃；和/或，时间为 0.1-5h，优选为 0.1-2h。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第二硫酸铵交换的过程为：将第二沉淀的产物和第二硫酸铵水溶液进行第二硫酸铵交换，优选所述第二硫酸铵水溶液的浓度为 20-400g/L，优选为 120-250g/L。

本发明中的第一硫酸铵交换和第二硫酸铵交换的交换过程可使用罐式交换，也可使用带式交换，还可以是罐式交换与带式交换同时进行，本发明对此无特殊限制，在本发明中对此不多加赘述。

本发明步骤（d）中的第二水洗是指对第二硫酸铵交换得到的固态物质进行水洗，所述水洗的方式没有特殊限定，例如使用重量为一交一焙分子筛干粉重量的 1-8 倍，优选为 2-5 倍的水对第二硫酸铵交换得到的固态物质进行淋洗。

根据本发明一种优选的实施方式，所述热处理包括干燥、第二焙烧。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第二焙烧的条件包括：含氧气氛中。采用前述实施方式，提高分子筛的结晶度和稳定性，同时提高了稀土利用率，在分子筛表面形成了抗重金属独立相稀土组分，提高了催化剂的抗重金属污染性能。

本发明中所述含氧气氛包括氧气或空气，本发明中优选为空气。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第二焙烧的条件包括：温度为 400-700℃，优选为 450-650℃。

根据本发明一种优选的实施方式，所述第二焙烧的条件包括：时间为 0.1-10h，优选为 0.5-5h。

根据本发明一种优选的实施方式，所述 Na 型 Y 分子筛包括 NaY 分子筛、NaHY 分子筛、NaUSY 分子筛、NaREHY 分子筛和 NaREUSY 分子筛的至少一种，优选为 NaY 分子筛。

根据本发明，只要能实现本发明的目的，所述第一沉淀剂和第二沉淀剂的具体种类没有特殊限制，优选地，所述第一沉淀剂和第二沉淀剂各自独立地选自可提供稀土离子产生氧化物沉淀前驱体的阴离子的铵类化合物，优选选自草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵和氨水中的一种或多种。

根据本发明,只要能够实现本发明的目的,所述基质材料的种类没有特殊限制,优选地,所述基质材料包括粘土;进一步优选地,所述粘土包括高岭土、埃洛石、多孔石、硅藻土华和水泡石中的至少一种。

根据本发明,所述稀土元素源选自氯化稀土、硝酸稀土、氧化稀土、碳酸稀土、草酸稀土和醋酸稀土中的至少一种,优选为草酸稀土和/或氧化稀土;其中稀土元素源中的稀土金属元素没有特殊限定,例如为镧元素和/或铈元素。

根据本发明一种优选的实施方式,所述 REUSY 分子筛包括 LaUSY 分子筛、CeUSY 分子筛和混合稀土 USY 分子筛中的至少一种;混合稀土 USY 分子筛指分子筛中含有至少两者不同种类的稀土元素,例如 La 和 Ce 的混合稀土 USY 分子筛。前述组合物制备得到的催化剂良好的抗重金属污染的能力,尤其是抗钒污染,将其用于高钒重油的催化裂化过程时重油的转化率高,干气和焦炭的选择性低。

本发明中以本发明用的 REUSY 以: RE_2O_3 含量 1.8wt%, 具体为: 1.44wt%的 La_2O_3 、0.36wt%的 Ce_2O_3 , 为示例性说明本发明的优势,但本发明并不局限于此。

本发明第二方面提供了一种催化裂化催化剂的制备方法,该制备方法包括:

(1) 将含本发明所述的催化裂化催化剂用组合物的浆料进行均质、成型、第三焙烧得到催化剂前体;

(2) 催化剂前体进行降钠改性得到所述催化裂化催化剂。

本发明中制备得到的催化剂具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

本发明中含本发明所述的催化裂化催化剂用组合物的浆料指由本发明的组合物和谁混合得到的浆料,其混合的条件没有特殊限定,优选在室温下进行混合;优选地,含催化裂化催化剂用组合物的浆料的固含量为 25%-45wt%, 优选为 35wt%-45wt%。

本发明步骤(1)中成型的方法没有特殊限定,优选为喷雾成型,其为本领域的常规技术手段,本发明对其不做过多赘述。

根据本发明一种优选的实施方式,所述第三焙烧的条件包括:温度为 400-550℃, 优选为 450-500℃;和/或,时间为 0.1-5h, 优选为 0.1-2h。

根据本发明一种优选的实施方式,所述降钠改性的方法包括:将含催化剂前体的浆料与铵盐混合得到混合液,之后取混合液中的固体物质进行干燥。

本发明中含催化剂前体的浆料指由催化剂前体和水混合得到的浆料,优选所述含催化剂前体的浆料的固含量为 0.5wt%-35wt%, 优选为 20wt%-25wt%。

根据本发明一种优选的实施方式,所述铵盐包括氯化铵、磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中的至少一种,优选氯化铵。

根据本发明一种优选的实施方式,所述铵盐与催化剂前体的重量比为 2-10:100, 优选为 3-6:100。

本发明第三方面提供了本发明第二方面所述的催化裂化催化剂的制备方法制备得到的催化裂化催化剂。

本发明中的催化剂具有活性高、稳定性好、重油转化能力强、抗重金属性能优、生焦低的特点。

根据本发明一种优选的实施方式，所述催化裂化催化剂中，以 Na_2O 计的 Na^+ 含量不大于 0.2wt%，优选为 0.1-0.18wt%。

本发明第四方面提供了本发明所述的催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

本发明的催化剂具有用于重油催化裂化中具有活性高、稳定性好、重油转化能力强的优势。

根据本发明一种优选的实施方式，本发明所述的催化裂化催化剂在高重金属重油催化裂化中应用，优选所述重金属包括 V 和任选地 Ni。

本发明中的催化剂具有良好的抗重金属污染的能力，尤其是抗钒污染，将其用于高钒重油的催化裂化过程时的转化率高、抗重金属性能优、生焦低的特点。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中，所用的分析及评价方法为：

1. 晶胞常数 (a_0)：X-光衍射法。
2. 结晶度 (C/C_0)：X-光衍射法。
3. 硅铝比：X-光衍射法。
4. Na_2O 含量：XRF 荧光法。
5. RE_2O_3 含量：XRF 荧光法。
6. 硫酸根含量：XRF 荧光法。
7. 微反活性：样品预先在 800℃、100%水蒸气条件下处理不同时间。反应原料为大港轻柴油，反应温度 460℃，反应时间 70 秒，催化剂装量 5.0 克，剂油重量比 3.2，以总转化率作为微反活性。
8. ACE 重油微型反应器：催化剂样品预先污染 V: 5000ppm 和 Ni: 3000ppm，在 800℃、100%水蒸气条件下处理 5h，反应温度 530℃，剂油比为 5，原料油为兰州石化 300 万重油催化装置原料油。

以下实施例中，所用原料的规格如下：

1. NaY 分子筛：NaY（硅铝比 5.1，结晶度 95%），长汀催化剂有限公司生产。
2. 稀土溶液：氯化稀土，硝酸稀土，均为工业品，采自兰州石化公司催化剂厂。
3. 硫酸铵、草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、氨水、尿素、醋酸铵、氯化铵、硝酸铵，均为分析纯。
4. 拟薄水铝石（灼减 36.7wt%）、高岭土（灼减 18.4wt%）、埃洛石（灼减 23.2wt%）、多孔石（灼减 18.2wt%）、硅藻土（灼减 23.6wt%）、水泡石（灼减 25.3wt%）、REUSY（灼减 5.3%，RE 以 RE_2O_3 计含量为 1.8wt%（具体为 1.44wt%的 La_2O_3 、0.36wt%的 Ce_2O_3 ）， Na_2O 含量 1.2wt%，晶胞 24.56 埃）固体；铝溶胶，含氧化铝 22.6 重%；硅溶胶，含氧化硅 30.5 重%，均为工业合格品。

制备例 1-11

制备例 1

稀土改性 Y 型分子筛的制备：

(a) 将 1000g（干基重）NaY 分子筛，用 5L 去离子水打浆后，加入 0.537L（以 La_2O_3 计）浓度为 298g/L 的 LaCl_3 水溶液（ La^{3+} 为 0.98mol）进行稀土离子交换（温度为 80℃，时

间为 0.5h)，得到稀土离子交换浆液；其中，以 La_2O_3 计的 LaCl_3 在以干基计的 NaY 分子筛的含量为 16wt%；

(b) 加入 (32g, 0.225mol) 一水草酸铵，能使得上述金属离子交换浆液中 2.4wt% 的 La^{3+} 进行第一沉淀（温度为 80℃，时间为 0.5h），得到第一沉淀浆液；

(c) 将上述第一沉淀浆液进行过滤抽干，加入 0.833L 浓度为 180g/L 的硫酸铵水溶液，于 60℃ 交换 1h，过滤抽干，加 3L 水淋洗，然后在 100% 水蒸气气氛中 500℃ 焙烧 2h，得到一交一焙分子筛干粉；

(d) 将上述 1000g（干基重）一交一焙分子筛干粉，用 5L 去离子水打浆后，再加入 (25.6g, 0.18mol) 一水草酸铵，能使得上述一交一焙分子筛干粉中 2wt% 的 La^{3+} 进行第二沉淀（温度为 25℃，时间为 0.5h）后，加入 0.6L 浓度为 250g/L 的硫酸铵水溶液，于 80℃ 交换 1.5h，过滤，抽干，加 5L 水淋洗，干燥，空气气氛中 450℃ 焙烧 2h，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 Z1。

制备例 2

(a) 将 1000g（干基重）NaY 分子筛，用 5L 去离子水打浆后，加入 0.358L 浓度为 280g/L（以 La_2O_3 计）的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（ La^{3+} 为 0.615mol）进行稀土离子交换（温度为 50℃，时间为 1.5h），得到稀土离子交换浆液；其中，以 La_2O_3 计的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 在以干基计的 NaY 分子筛的含量为 10wt%；

(b) 加入 (25.6g, 0.18mol) 一水草酸铵，能使得上述金属离子交换浆液中 2wt% 的 La^{3+} 进行第一沉淀（温度为 50℃，时间为 0.5h），得到第一沉淀浆液；

(c) 将上述第一沉淀浆液进行过滤，抽干，加入 1.111L 浓度为 180g/L 的硫酸铵水溶液，于 80℃ 交换 1h，过滤抽干，加 3L 水淋洗，然后在 100% 水蒸气气氛中 600℃ 焙烧 2h，得到一交一焙分子筛干粉；

(d) 将上述 1000g（干基重）一交一焙分子筛干粉，用 5L 去离子水打浆后，再加入 (13g, 0.135mol) 碳酸铵，能使得上述一交一焙分子筛干粉中 1.5wt% 的 La^{3+} 进行第二沉淀（温度为 25℃，时间为 0.5h）后，加入 1.666L 浓度为 120g/L 的硫酸铵水溶液，于 50℃ 交换 1h，过滤，抽干，加 2L 水淋洗，干燥，空气气氛中 500℃ 焙烧 2.5h，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 Z2。

制备例 3

(a) 将 1000g（干基重）NaY 分子筛，用 5L 去离子水打浆后，加入 0.403L 浓度为 298g/L（以 La_2O_3 计）的 LaCl_3 溶液（ La^{3+} 为 0.74mol）进行稀土离子交换（温度为 60℃，时间为 1h），得到稀土离子交换浆液；其中，以 La_2O_3 计的 LaCl_3 在以干基计的 NaY 分子筛的含量为 12.08wt%；

(b) 加入 (28g, 0.197mol) 一水草酸铵，能使得上述金属离子交换浆液中 2.1wt% 的 La^{3+} 进行第一沉淀（温度为 60℃，时间为 0.5h），得到第一沉淀浆液；

(c) 将上述第一沉淀浆液进行过滤，抽干，加入 1.0L 浓度为 180g/L 的硫酸铵水溶液，于 60℃ 交换 1.5h，过滤抽干，加 3L 水淋洗，然后在 100% 水蒸气气氛中 630℃ 焙烧 2h，得

到一交一焙分子筛干粉；

(d) 将上述 1000g (干基重) 一交一焙分子筛干粉, 用 5L 去离子水打浆后, 再加入 (15.4g, 0.11mol) 一水草酸铵, 能使得上述一交一焙分子筛干粉中 1.2wt% 的 La^{3+} 进行第二沉淀 (温度为 25℃, 时间为 0.5h) 后, 加入 1.278L 浓度为 180g/L 的硫酸铵水溶液, 于 50℃ 交换 1h, 过滤, 抽干, 加 3L 水淋洗, 干燥, 空气气氛中 400℃ 焙烧 2h, 得到稀土改性 Y 型分子筛, 记为 Z3。

制备例 4

(a) 将 1000g (干基重) NaY 分子筛, 用 5L 去离子水打浆后, 加入 0.43L 浓度为 326g/L (以 RE_2O_3 计) 的混合 RECl_3 溶液 (Ce_2O_3 和 La_2O_3 的重量比为 6:4; RE^{3+} 为 0.9287mol) 进行金属离子交换 (温度为 60℃, 时间为 1h), 得到金属离子交换浆液; 其中, 以 RE_2O_3 计的 RECl_3 在以干基计的 NaY 分子筛的含量为 14wt%;

(b) 加入 (25.6g, 0.18mol) 一水草酸铵, 再加入 5mL 28% 工业氨水, 能使得上述金属离子交换浆液中 2.4wt% 的 RE^{3+} 进行第一沉淀 (温度为 60℃, 时间为 0.5h), 得到第一沉淀浆液;

(c) 将上述第一沉淀浆液进行过滤, 抽干, 加入 1.222L 浓度为 180g/L 的硫酸铵水溶液, 于 100℃ 交换 0.5h, 过滤抽干, 加 5L 水淋洗, 然后在 100% 水蒸气气氛中 600℃ 焙烧 2h, 得到一交一焙分子筛干粉;

(d) 将上述 1000g (干基重) 一交一焙分子筛干粉, 用 5L 去离子水打浆后, 再加入 (18g, 0.187mol) 碳酸铵, 能使得上述一交一焙分子筛干粉中 1.8wt% 的 RE^{3+} 进行第二沉淀 (温度为 25℃, 时间为 0.5h) 后, 加入 1L 浓度为 120g/L 的硫酸铵水溶液, 于 25℃ 交换 1h, 过滤, 抽干, 加 4L 水淋洗, 干燥, 空气气氛中 550℃ 焙烧 2h, 得到稀土改性 Y 型分子筛, 记为 Z4。

制备例 5

按照制备例的方法, 不同的是:

步骤 (a) 中, 将 0.537L (以 La_2O_3 计) 浓度为 298g/L 的 LaCl_3 水溶液替换为 0.67L (以 La_2O_3 计) 浓度为 298g/L 的 LaCl_3 水溶液, 使得以 La_2O_3 计的 LaCl_3 在以干基计的 NaY 分子筛的含量为 20wt%; 其余条件相同, 得到稀土改性 Y 型分子筛, 记为 Z5。

制备例 6

按照制备例的方法, 不同的是:

步骤 (b) 中, 将 (32g, 0.225mol) 一水草酸铵替换为 (12.8g, 0.09mol) 一水草酸铵, 使得上述金属离子交换浆液中 1wt% 的 La^{3+} 进行第一沉淀 (温度为 80℃, 时间为 0.5h); 其余条件相同, 得到稀土改性 Y 型分子筛, 记为 Z6。

制备例 7

按照制备例的方法, 不同的是:

步骤（d）中，将（25.6g，0.18mol）一水草酸铵替换为（6.4g，0.045mol）一水草酸铵，使得上述一交一焙分子筛干粉中 0.5wt%的 La^{3+} 进行第二沉淀（温度为 25℃，时间为 0.5h）；其余条件相同，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 Z7。

制备例 8

按照制备例的方法，不同的是：

按 CN200610087535.2 公开的方法，制备改性分子筛 DZ1，即，

取 1000g（干基重）NaY 分子筛，用 8L 去离子水打浆后，加入 0.385L 浓度为 312g/L（以 La_2O_3 计）的 RECl_3 溶液，再加入硫酸铝 240g，于 90℃交换 1h，再加入碳酸氢铵 75g，恒温搅拌 0.25h 后，过滤，5L 水淋洗，然后将滤饼在 600℃、100%水蒸气气氛中焙烧 2 小时，得到一交一焙分子筛干粉；

取此一交一焙分子筛干粉 1000g（干基重），用 6L 去离子水打浆后，加入硫酸铵 300g，于 75℃交换 1h，过滤，6L 水淋洗，滤饼烘干，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 DZ1。

制备例 9

按照制备例 1 的方法，不同的是：

步骤（d）中，不加入（32g，0.225mol）一水草酸铵，其余条件相同，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 DZ2。

制备例 10

按照制备例 2 的方法，不同的是：

步骤（b）中，不加入（25.6g，0.18mol）一水草酸铵，其余条件相同，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 DZ3。

制备例 11

按照制备例 4 的方法，不同的是：

步骤（b）中，不加入（25.6g，0.18mol）一水草酸铵，和 5mL 的 28%工业氨水，步骤（d）中，不加入（18g，0.187mol）碳酸铵，其余条件相同，得到稀土改性 Y 型分子筛，记为 DZ4。

制备例 1-11 得到的稀土改性 Y 型分子筛（Z1-Z7 和 DZ1-DZ4）的物性参数如表 1 所示。

表 1

	稀土改性 Y 型 分子筛	SO_4^{2-} 含量， wt%	Na_2O 含量， wt%	RE_2O_3 含量， wt%	C/C ₀ ， %
制备例 1	Z1	0.27	0.92	16.2	60
制备例 2	Z2	0.41	0.98	10.4	65

制备例 3	Z3	0.30	0.62	12.4	63
制备例 4	Z4	0.32	0.82	14.3	62
制备例 5	Z5	0.67	0.92	19.8	58
制备例 6	Z6	0.82	1.1	15.6	60
制备例 7	Z7	0.95	1.1	16.1	59
制备例 8	DZ1	2.53	1.8	12.1	55
制备例 9	DZ2	1.55	1.5	14.6	60
制备例 10	DZ3	1.46	1.3	9.6	62
制备例 11	DZ4	2.12	1.3	12.6	58

测试例 1

将制备例 1-11 得到的稀土改性 Y 型分子筛（Z1-Z7 和 DZ1-DZ4）进行水热稳定性测试。

测试条件包括：分别将 100g（干基）改性分子筛（Z1-Z7 和 DZ1-DZ4），压片，粉碎成 20-40 目颗粒，于固定床水热处理装置上经过 100%水汽、800℃条件下老化 10h 后，在催化裂化自动微反活性评定仪上，测定微活指数（MA），测试结果如表 2 所示。

表 2

	改性分子筛	MA, wt%
制备例 1	Z1	71
制备例 2	Z2	65
制备例 3	Z3	69
制备例 4	Z4	68
制备例 5	Z5	69
制备例 6	Z6	67
制备例 7	Z7	65
制备例 8	DZ1	60
制备例 9	DZ2	61
制备例 10	DZ3	59
制备例 11	DZ4	60

实施例 1

催化裂化催化剂的制备：

（1）将上述稀土改性 Y 型分子筛 Z1、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸镧和水在室温混合 1h，得到固含量为 32wt%浆液；其中，稀土改性 Y 型分子筛 Z1、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸镧（RE₂O₃ 计）的重量比为 20:15:7:18:38.5:1.5；

（2）将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、450℃焙烧 30min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt%的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行

混合，过滤，5 倍水洗，100℃干燥 12h，得到催化裂化催化剂 C1；

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液的重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 C1 中，以 Na₂O 计的 Na⁺含量为 0.16wt%。

实施例 2

催化裂化催化剂的制备：

(1) 将上述稀土改性 Y 型分子筛 Z2、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈和水在室温混合 1h，得到固含量为 43wt%浆液；其中，稀土改性 Y 型分子筛 Z2、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈（RE₂O₃ 计）的重量比为 30:9:9:8:41.4:2.6；

(2) 将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、470℃焙烧 20min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 25wt%的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，8 倍水洗，120℃干燥 8h，得到催化裂化催化剂 C2。

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液的重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 C2 中，以 Na₂O 计的 Na⁺含量为 0.11wt%。

实施例 3

催化裂化催化剂的制备：

(1) 将上述稀土改性 Y 型分子筛 Z3、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈和水在室温混合 1h，得到固含量为 35wt%浆液；其中，稀土改性 Y 型分子筛 Z3、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈（RE₂O₃ 计）的重量比为 26:12:8:15:38:1；

(2) 将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、460℃焙烧 35min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt%的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，5 倍水洗，110℃干燥 10h，得到催化裂化催化剂 C3。

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液的重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 C3 中，以 Na₂O 计的 Na⁺含量为 0.15wt%。

实施例 4

催化裂化催化剂的制备：

(1) 将上述稀土改性 Y 型分子筛 Z4、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈和水在室温混合 1h，得到固含量为 39wt%浆液；其中，稀土改性 Y 型分子筛 Z4、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、草酸铈（RE₂O₃ 计）的重量比为 24:11:7.5:12:43.7:1.8；

(2) 将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、450℃焙烧 30min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt%的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，6 倍水洗，110℃干燥 10h，得到催化裂化催化剂 C4。

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液的重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 C4 中，以 Na_2O 计的 Na^+ 含量为 0.12wt%。

实施例 5

按照实施 1 的方法，不同的是：

步骤（1）中，将稀土改性 Y 型分子筛 Z1 替换为稀土改性 Y 型分子筛 Z5，其余条件相同，得到催化裂化催化剂 C5。

实施例 6

按照实施 1 的方法，不同的是：

步骤（1）中，将稀土改性 Y 型分子筛 Z1 替换为稀土改性 Y 型分子筛 Z6，其余条件相同，得到催化裂化催化剂 C6。

实施例 7

按照实施 1 的方法，不同的是：

步骤（1）中，将稀土改性 Y 型分子筛 Z1 替换为稀土改性 Y 型分子筛 Z7，其余条件相同，得到催化裂化催化剂 C7。

对比例 1

（1）将上述稀土改性 Y 型分子筛 DZ1、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、氯化镧和水在室温混合 1h，得到固含量为 28wt% 浆液；其中，稀土改性 Y 型分子筛 DZ1、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、氯化镧（ RE_2O_3 计）的重量比为 22:12:7:20:38.2:0.8；

（2）将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、450℃焙烧 30min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt% 的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，4 倍水洗，105℃干燥 10h，得到催化裂化催化剂 DC1；

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 DC1 中，以 Na_2O 计的 Na^+ 含量为 0.28wt%。

对比例 2

（1）将上述稀土改性 Y 型分子筛 DZ2、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、硝酸铈和水在室温混合 1h，得到固含量为 26wt% 浆液；其中，改性分子筛 DZ2、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、硝酸铈（ RE_2O_3 计）的重量比为 22:10:6.5:22:39:0.5；

（2）将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、470℃焙烧 30min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt% 的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，4 倍水洗，120℃干燥 10h，得到催化裂化催化剂 DC2；

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 DC2 中，以 Na_2O 计的 Na^+ 含量为 0.23wt%。

对比例 3

(1) 将上述稀土改性 Y 型分子筛 DZ3、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、氯化铯和水在室温混合 1h，得到固含量为 32wt%浆液；其中，改性分子筛 DZ3、REUSY 分子筛、铝溶胶、酸化拟薄水铝石、高岭土、氯化铯（RE₂O₃ 计）的重量比为 25:11:7.2:18:37.8:1；

(2) 将上述浆液依次进行均质、喷雾成型、430℃焙烧 45min，得到的催化剂前体，催化剂前体和水混合，形成固含量为 20wt%的含催化剂前体的浆液，再与氯化铵依次进行混合，过滤，6 倍水洗，100℃干燥 10h，得到催化裂化催化剂 DC3；

其中，氯化铵和以催化剂前体计的含催化剂前体的浆液的重量比为 5:100。

其中，催化裂化催化剂 DC3 中，以 Na₂O 计的 Na⁺含量为 0.25wt%。

对比例 4

按照实施例 1 的方法，不同的是：

将稀土改性 Y 型分子筛 Z1 替换为稀土改性 Y 型分子筛 DZ4，其余条件相同，得到催化裂化催化剂 DC4。

其中，催化裂化催化剂 DC4 中，以 Na₂O 计的 Na⁺含量为 0.23wt%。

测试例 2

将实施例 1-7 和对比例 1-4 制得的催化裂化催化剂（C1-C7 和 DC1-DC4）进行反应性能测试，测试条件包括：分别将上述催化裂化催化剂（C1-C7 和 DC1-DC4）污染 V：5000ppm 和 Ni：3000ppm，在 800℃、100%水蒸气条件下处理 5h，然后与兰州石化 300 万重油催化装置原料油加入 ACE 重油微型反应器中，并进行催化裂化（温度为 530℃；剂油比为 5），得到催化裂化产物；其中，催化裂化产物包括：干气、液化气、汽油、柴油、重油和焦炭，其中，催化裂化催化剂和兰州石化 300 万重油催化装置原料油的重量比为 5:1，测试结果如表 3 和表 4 所示。

表 3

	催化裂化催化剂	稀土改性 Y 型分子筛	收率，%		
			干气	液化气	汽油
实施例 1	C1	Z1	3.94	14.96	47.12
实施例 2	C2	Z2	4.02	15.45	48.55
实施例 3	C3	Z3	3.86	15.97	45.91
实施例 4	C4	Z4	3.92	15.64	47.43
实施例 5	C5	Z5	4.31	15.78	46.01
实施例 6	C6	Z6	3.79	14.38	46.47
实施例 7	C7	Z7	3.88	14.75	46.64
对比例 1	DC1	DZ1	4.15	14.35	43.53
对比例 2	DC2	DZ2	4.08	14.65	42.97

对比例 3	DC3	DZ3	4.17	14.88	43.24
对比例 4	DC4	DZ4	4.23	13.92	45.22

表 4

	收率，%			转 化 率 ¹， %	总液收²， %	生 焦 因 子 ³， %
	柴油	重油	焦炭			
实施例 1	15.36	9.33	9.29	75.31	77.44	3.046
实施例 2	15.21	8.05	8.72	76.74	79.21	2.643
实施例 3	15.57	9.57	9.12	74.86	77.45	3.063
实施例 4	15.08	9.08	8.85	75.84	78.15	2.819
实施例 5	15.00	8.95	9.95	76.05	76.79	3.133
实施例 6	15.91	10.02	9.43	74.07	76.76	3.301
实施例 7	15.75	9.53	9.45	74.72	77.14	3.197
对比例 1	15.21	12.28	10.48	72.51	73.09	3.973
对比例 2	14.47	12.85	10.98	72.68	72.09	4.127
对比例 3	15.06	11.63	11.02	73.31	73.18	4.012
对比例 4	15.83	10.82	9.98	73.35	74.97	3.626

注：1-指兰州石化 300 万重油催化装置原料油的转化率，即 100-柴油-重油；2-指液化气、汽油和柴油的收率之和；3-指[焦炭*（100-转化率）]/转化率

通过表 3 和表 4 的测试结果可知，相比对比例 1-4，实施例 1-7 制得的催化裂化催化剂具有优异的抗重金属污染性能和焦炭选择性，即，具有较高的转化率、总液收和较低的焦炭收率和生焦因子。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

- 1、一种催化裂化催化剂用组合物，其特征在于，所述组合物包含：稀土改性 Y 型分子筛、粘结剂、基质材料、稀土元素源，以及任选地 REUSY 分子筛；
其中，所述稀土改性 Y 型分子筛中， SO_4^{2-} 的含量不大于 1wt%。
- 2、根据权利要求 1 所述的组合物，其中，
稀土元素源以氧化稀土的重量计，所述组合物中包含：15-35 重量%的稀土改性 Y 型分子筛、0-20 重量%的 REUSY 分子筛、6-30 重量%的粘结剂、30-55 重量%的基质材料、0.5-4 重量%的稀土元素源。
- 3、根据权利要求 2 所述的组合物，其中，
稀土元素源以氧化稀土的重量计，所述组合物中包含：18-27 重量%的稀土改性 Y 型分子筛、8-15 重量%的 REUSY 分子筛、8-25 重量%的粘结剂、35-45 重量%的基质材料、0.8-3 重量%的稀土元素源。
- 4、根据权利要求 1 所述的组合物，其中，
所述稀土改性 Y 型分子筛中：
 SO_4^{2-} 的含量不大于 0.5wt%；和/或
钠含量以 Na_2O 计不大于 1.5wt%；和/或
稀土含量以稀土氧化物计为 5wt%-20wt%；
和/或
所述稀土改性 Y 型分子筛的结晶度 C/C_0 为 50%-80%。
- 5、根据权利要求 4 所述的组合物，其中，
所述稀土改性 Y 型分子筛中：
钠含量以 Na_2O 计为 0.5wt%-1.2wt%；和/或
稀土含量以稀土氧化物计为 10-20wt%；
和/或
所述稀土改性 Y 型分子筛的结晶度 C/C_0 为 58%-65%。
- 6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的组合物，其中，
所述稀土改性 Y 型分子筛由 Na 型 Y 分子筛经过改性处理得到，所述改性处理包括硫酸铵交换处理步骤。
- 7、根据权利要求 6 所述的组合物，其中，
所述改性处理的方法包括：
(a) 将 Na 型 Y 分子筛进行稀土离子交换，得到稀土离子浆液；

(b) 向稀土离子浆液中加入第一沉淀剂，使得所述稀土离子浆液中部分稀土离子进行第一沉淀，得到第一沉淀浆液；

(c) 将第一沉淀浆液中的固态物质进行第一硫酸铵交换、第一水洗、第一焙烧，得到一交一焙分子筛干粉；

(d) 含一交一焙分子筛干粉的浆料与第二沉淀剂混合，使得所述一交一焙分子筛干粉中部分稀土离子进行第二沉淀，再依次进行第二硫酸铵交换、第二水洗、任选地热处理，得到所述稀土改性 Y 型分子筛。

8、根据权利要求 7 所述的组合物，其中，

步骤 (a) 中，稀土离子交换的过程包括：在水存在下，Na 型 Y 分子筛与稀土源进行所述稀土离子交换；和/或

所述稀土离子交换的条件包括：温度为室温-180℃；和/或，交换时间为 0.3-3.5h；和/或，pH 为 2.8-6.5。

9、根据权利要求 8 所述的组合物，其中，

所述稀土源选自含稀土元素中的至少一种元素的氯化物和/或硝酸盐；和/或

所述 Na 型 Y 分子筛以干基计、稀土源以稀土氧化物计，稀土源在 Na 型 Y 分子筛中的含量为 1-20 重量%；和/或

水与 Na 型 Y 分子筛的重量比为 1.5-30:1。

10、根据权利要求 9 所述的组合物，其中，

所述稀土元素包括镧、铈和钕中的至少一种；和/或

所述 Na 型 Y 分子筛以干基计、稀土源以稀土氧化物计，稀土源在 Na 型 Y 分子筛中的含量为 10-16 重量%；和/或

水与 Na 型 Y 分子筛的重量比为 2-5:1；

和/或

所述稀土离子交换的条件包括：温度为 50-80℃；和/或，交换时间为 0.5-1.5h；和/或，pH 为 3.5-4.5。

11、根据权利要求 7 所述的组合物，其中，

步骤 (b) 中，所述第一沉淀剂的用量满足所述 Na 型 Y 分子筛中含量为 1-4 重量%的稀土离子经所述第一沉淀的摩尔配比；和/或

步骤 (b) 中，所述第一沉淀的条件包括：温度为 25-180℃；和/或，时间为 0.1-5h。

12、根据权利要求 11 所述的组合物，其中，

步骤 (b) 中，所述第一沉淀剂的用量满足所述 Na 型 Y 分子筛中含量为 1.5-2.5 重量%的稀土离子经所述第一沉淀的摩尔配比；和/或

步骤 (b) 中，所述第一沉淀的条件包括：温度为 50-80℃；和/或，时间为 0.1-2h。

13、根据权利要求 7 所述的组合物，其中，

步骤（c）中，所述第一硫酸铵交换中，硫酸铵的用量为 Na 型 Y 分子筛重量的 5-50 重量%；和/或

步骤（c）中，第一硫酸铵交换的条件包括：温度为 20-85℃；和/或，时间为 0.1-5h；和/或

步骤（c）中，所述第一焙烧的条件包括：100%水蒸气气氛；和/或，温度为 400-700℃；和/或，时间为 0.1-5h。

14、根据权利要求 13 所述的组合物，其中，

步骤（c）中，所述第一硫酸铵交换中，硫酸铵的用量为 Na 型 Y 分子筛重量的 10-25 重量%；和/或

步骤（c）中，第一硫酸铵交换的条件包括：温度为 50-80℃；和/或，时间为 0.1-2h；和/或

步骤（c）中，所述第一焙烧的条件包括：温度为 500-650℃；和/或，时间为 0.5-3h；和/或

所述第一硫酸铵交换的过程包括：第一沉淀浆液中的固态物质与硫酸铵水溶液进行第一硫酸铵交换。

15、根据权利要求 14 所述的组合物，其中，

所述硫酸铵水溶液的浓度为 20-400g/L。

16、根据权利要求 7 所述的组合物，其中，

步骤（d）中，所述含一交一焙分子筛干粉的浆料中，水与一交一焙分子筛干粉的重量比为 1.5-30: 1；和/或

步骤（d）中，所述第二沉淀的用量满足所述一交一焙分子筛干粉中含量为 0.5-3 重量%的稀土离子经所述第二沉淀的摩尔配比；和/或

步骤（d）中，所述第二沉淀的条件包括：温度为 15-40℃；和/或，时间为 0.1-5h；

和/或

步骤（d）中，所述第二硫酸铵交换中，硫酸铵的用量为一交一焙分子筛干粉重量的 5-50 重量%；和/或

步骤（d）中，第二硫酸铵交换的条件包括：温度为 20-85℃；和/或，时间为 0.1-5h；和/或

所述热处理包括干燥、第二焙烧，所述第二焙烧的条件包括：含氧气氛中；和/或，温度为 400-700℃；和/或，时间为 0.1-10h。

17、根据权利要求 16 所述的组合物，其中，

步骤（d）中，所述含一交一焙分子筛干粉的浆料中，水与一交一焙分子筛干粉的重

量比为 2-5: 1; 和/或

步骤(d)中, 所述第二沉淀的用量满足所述一交一焙分子筛干粉中含量为 1-2 重量% 的稀土离子经所述第二沉淀的摩尔配比; 和/或

步骤(d)中, 所述第二沉淀的条件包括: 温度为 20-30℃; 和/或, 时间为 0.1-2h; 和/或

步骤(d)中, 所述第二硫酸铵交换中, 硫酸铵的用量为一交一焙分子筛干粉重量的 10-25 重量%; 和/或

步骤(d)中, 第二硫酸铵交换的条件包括: 温度为 50-80℃; 和/或, 时间为 0.1-2h; 和/或

所述第二焙烧的条件包括: 温度为 450-650℃; 和/或, 时间为 0.5-5h。

18、根据权利要求 17 所述的组合物, 其中,

所述第二硫酸铵交换的过程为: 将第二沉淀的产物和第二硫酸铵水溶液进行第二硫酸铵交换, 所述第二硫酸铵水溶液的浓度为 20-400g/L。

19、根据权利要求 7 所述的组合物, 其中,

所述 Na 型 Y 分子筛包括 NaY 分子筛、NaHY 分子筛、NaUSY 分子筛、NaREHY 分子筛和 NaREUSY 分子筛中的至少一种; 和/或

所述第一沉淀剂和第二沉淀剂各自独立地选自可提供稀土离子产生氧化物沉淀前驱体的阴离子的铵类化合物。

20、根据权利要求 19 所述的组合物, 其中,

所述第一沉淀剂和第二沉淀剂各自独立地选自草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵和氨水中的一种或多种。

21、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的组合物, 其中,

所述粘结剂包括铝溶胶、酸化拟薄水铝石、酸性硅溶胶和磷铝溶胶中的至少一种; 和/或

所述基质材料包括粘土, 所述粘土包括高岭土、埃洛石、多孔石、硅藻土华和水泡石中的至少一种; 和/或

所述稀土元素源选自氯化稀土、硝酸稀土、氧化稀土、碳酸稀土、草酸稀土和醋酸稀土中的至少一种; 和/或

所述 REUSY 分子筛包括 LaUSY 分子筛、CeUSY 分子筛和混合稀土 USY 分子筛中的至少一种。

22、一种催化裂化催化剂的制备方法, 其特征在于, 该制备方法包括:

(1)将含权利要求 1-21 中任意一项所述的催化裂化催化剂用组合物的浆料进行均质、成型、第三焙烧得到催化剂前体;

(2) 催化剂前体进行降钠改性得到所述催化裂化催化剂。

23、根据权利要求 22 所述的制备方法，其中，

含催化裂化催化剂用组合物的浆料的固含量为 25%-45wt%；和/或

所述第三焙烧的条件包括：温度为 400-550℃；和/或，时间为 0.1-5h；和/或

所述降钠改性的方法包括：将含催化剂前体的浆料与铵盐混合得到混合液，之后取混合液中的固体物质进行干燥。

24、根据权利要求 23 所述的制备方法，其中，

含催化裂化催化剂用组合物的浆料的固含量为 35wt%-45wt%；和/或

所述第三焙烧的条件包括：温度为 450-500℃；和/或，时间为 0.1-2h；和/或

所述铵盐包括氯化铵、磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中的至少一种；和/或

所述铵盐与催化剂前体的重量比为 2-10:100；和/或

所述含催化剂前体的浆料的固含量为 0.5wt%-35wt%。

25、一种由权利要求 22-24 中任意一项所述的制备方法制备得到的催化裂化催化剂。

26、根据权利要求 25 所述的催化裂化催化剂，其中，

所述催化裂化催化剂中，以 Na_2O 计的 Na^+ 含量不大于 0.2wt%。

27、权利要求 25 或 26 所述催化裂化催化剂在重油催化裂化中的应用。

28、根据权利要求 27 所述的应用，其中，

所述催化裂化催化剂在高重金属重油催化裂化中应用。

29、根据权利要求 28 所述的应用，其中，

所述重金属包括 V 和任选地 Ni。