

一种具有含稀土的 Y 型分子筛的催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及一种具有含稀土的 Y 型分子筛的催化裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

催化裂化(FCC)是重要的原油二次加工过程，在炼油工业中占有举足轻重的地位。在催化裂化工艺中，重质馏分如减压馏分油或更重组分的渣油在催化剂存在下发生反应，转化为液化气、汽油、柴油等高附加值产品，
10 在这个过程中通常需要使用具有高裂化活性的催化材料。微孔沸石催化材料由于具有优良的择形催化性能和很高的裂化反应活性，被广泛应用于石油炼制和加工工业中。其中 Y 型分子筛自上世纪 60 年代首次使用以来，就一直是催化裂化催化剂的主要活性组元。尤其是经稀土改性的 Y 型分子筛对分子筛酸性及结构稳定性的改善有显著作用。

为了有效利用稀土资源，降低分子筛生产成本，特别是高稀土含量的分子筛生产成本，必须提高改性过程中的稀土利用率，减少稀土流失，同时还要保证分子筛的裂化性能，尽量提高分子筛的活性稳定性。

目前广泛用于降低汽油烯烃含量的活性组元多为含稀土的 Y 型分子筛，例如参见 CN1317547A, CN1506161A, CN101537366A, CN1436727A, CN1382631A, CN101823726A, CN100344374C, CN1053808A, CN1069553C, CN1026225C, CN101147875A。

CN101147875A 公开了一种催化裂化催化剂，其包含高稀土超稳 Y 型分子筛，所述高稀土超稳 Y 型分子筛是这样制备的：使用超稳 Y 型沸石作为原料，将超稳 Y 型沸石与酸混合，将混合物搅拌，洗涤，过滤后，
25 向其中加入稀土盐溶液进行交换，再将混合物洗涤，过滤并干燥；所述高稀土超稳 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中的稀土含量的乘积值不大于 40。

30 含稀土的 Y 型分子筛可以采用一交一焙（一次离子交换和一次高温焙烧，例如参见，CN1436727A, CN101823726A 和 CN100344374C），或者二交二焙（即两次液相稀土离子交换和两次高温焙烧，例如参见，二交

二焙：CN1506161A 和 CN101537366A）工艺制备。

无论采用现有技术中的二交二焙工艺还是一交一焙工艺，在制备含稀土的 Y 型分子筛中，产物中的稀土含量通常低于投入的总稀土量。即使有更多的稀土离子定位于小笼中，但不可避免的会有部分稀土离子仍存在于超笼中。超笼中的稀土离子会在后续的洗涤过程中被反洗下来，造成稀土流失，导致稀土利用率的降低。

目前工业上为节约生产成本提高生产效率，在制备高稀土含量的 Y 型分子筛时，多采用二交一焙工艺，即在一焙后再进行一次稀土交换但不进行二次焙烧。由于缺少二次焙烧过程，稀土离子不能得到有效迁移，大部分仍处于超笼中，在后续洗涤过程中易被反洗下来，同样会导致稀土利用率降低。

发明内容

因此，本发明的目的之一是在现有技术的基础上，针对现有技术的不足，提供一种有别于现有技术，具有更好结构和活性稳定性的、稀土利用率更高的 Y 型分子筛。目的之二是提供一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法，生产流程更加优化、生产成本更低，得到的含稀土的 Y 型分子筛结构和活性稳定性更好、稀土利用率更高。

本发明的进一步的目的在于提供一种具有含稀土的 Y 型分子筛的催化剂以及其制备方法。

本发明发明人在大量含稀土的 Y 型分子筛制备试验的基础上发现，对 NaY 分子筛进行两交两焙并且结合沉积稀土的工艺，所得含稀土的 Y 型分子筛产品，具有特别的物化性能，其稀土利用率和分子筛结构稳定性优于现有技术。特别是在大量的实验数据基础上意外发现，所得的含稀土的 Y 型分子筛产品的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中的稀土含量($RE_2O_3\%$)之间存在特定关系，且有别于现有技术。基于此，形成本发明。

在本发明的一个方面中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于，稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，优选地 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，优选地 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，优选地 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛

中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，例如大于 45%。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法。该制备方法是经过二交二焙，结合沉积稀土的过程。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种催化裂化催化剂，该催化裂化催化剂具有裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂，其中，所述裂化活性组元具有：含稀土的 Y 型分子筛（在下文中也称为第一 Y 型分子筛），任选的其它 Y 型分子筛，和任选的具有 MFI 结构的分子筛。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂混合打浆，然后依次进行喷雾干燥、洗涤、过滤和干燥的步骤。

具体来说，本发明提供了下述技术方案

1. 一种催化裂化催化剂，该催化裂化催化剂具有裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂，其中，所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：含稀土的 Y 型分子筛，任选的其它 Y 型分子筛，和任选的具有 MFI 结构的分子筛，所述含稀土的 Y 型分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，如 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，如 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，如 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48，优选大于 55。

2. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中所述含稀土的 Y 型分子筛在经过 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，优选 45%。

3. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中

所述的介孔硅铝材料具有拟薄水铝石的物相结构，以氧化物重量计的无水化学表达式为： $(0\sim0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(40\sim90)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\sim60)\text{SiO}_2$ ，其平均孔径为 5~25nm，最可几孔径为 5~15nm，比表面积为 200~400m²/g，孔容为 0.5~2.0ml/g；

所述的粘土选自高岭土、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多种；

所述的粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种。

4. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土，10-60 重量份粘结剂，0-20 重量份的介孔硅铝材料。

5. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中所述其它 Y 型分子筛选自：含稀土的 DASY 分子筛，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超稳 Y 型分子筛。

6. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：

含稀土的 Y 型分子筛，

任选地，

含稀土的 DASY 分子筛，和

任选地，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

7. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，所述催化裂化催化剂包含 10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛，0-15 重量份的含稀土的 DASY 分子筛，和 0-25 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

8. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的，包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后，再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理，再调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(4)对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

9. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂,其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的,包括以下步骤:

5 (1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后,进行第一次焙烧处理,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

10 (3)然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10,或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理,再调节混合物的 pH 值为 6-10,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

15 (4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后,进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

10. 按照前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂,其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的,包括以下步骤:

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

20 (2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后,进行第一次焙烧处理,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理,过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

25 (4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗,干燥,进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

11. 按照技术方案 8-10 中任一项的催化裂化催化剂,其中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

30 12. 按照技术方案 8-10 中任一项的催化裂化催化剂,其中在步骤(1)中,

稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、优选 0.07-0.12,铵盐(以氯化铵计)与稀土溶液(以氧化稀土计)的重量

比例为 0-10, 优选 0-5, 例如 0.2-3, 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物, pH 被调节为 3.0-5.0, 水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15, 所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时, 例如 0.5-1.5 小时。

13. 按照技术方案 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中在步骤(2)中,

所说的第一次焙烧处理, 是在 500-650°C, 例如 530-630°C, 如 550-620°C, 0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。

14. 按照技术方案 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中在步骤(3)中,

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例, 按分子筛(干基):铵盐:水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例, 按分子筛(干基):酸:水的重量比计, 为 1:(0.03-0.2):(5-30)、优选 1:(0.05-0.1):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的酸可以为无机酸或者有机酸, 无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物, 有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物; 优选有机酸如草酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时,

例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例，按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计，为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15)；所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

15. 按照技术方案 14 的催化裂化催化剂，其中在步骤(3)中所述的接触处理后，通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9，更优选 7.5-8.2。

16. 按照技术方案 15 的催化裂化催化剂，其中所说的碱性液体可以选自氨水、水玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

17. 按照技术方案 8-10 中任一项的催化裂化催化剂，其中在步骤(4)中，所说的第二次焙烧处理，是在 500-650°C、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。

18. 一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：制备包括裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂的浆液；将所制备的浆液喷雾干燥，

其中，所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：含稀土的 Y 型分子筛，任选的其它 Y 型分子筛，和任选的具有 MFI 结构的分子筛，所述含稀土的 Y 型分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，如 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，如 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，如 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48，优选大于 55。

25 19. 按照技术方案 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中

所述的介孔硅铝材料具有拟薄水铝石的物相结构，以氧化物重量计的无水化学表达式为： $(0\sim 0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(40\sim 90)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\sim 60)\text{SiO}_2$ ，其平均孔径为 5~25nm，最可几孔径为 5~15nm，比表面积为 200~400 m^2/g ，孔容为 0.5~2.0 ml/g ；

30 所述的粘土选自高岭土、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多种；

所述的粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种。

20. 按照技术方案 18-19 中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，以干基计，使用 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土，10-60 重量份粘结剂，0-20 重量份的介孔硅铝材料来制备浆液。

5 21. 按照技术方案 18-20 中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述其它 Y 型分子筛选自：含稀土的 DASY 分子筛，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超稳 Y 型分子筛。

22. 按照技术方案 18-21 中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：

10 含稀土的 Y 型分子筛，

任选地，

含稀土的 DASY 分子筛，和

任选地，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

15 23. 按照技术方案 18-22 中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，以干基计，使用 10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛，0-15 重量份的含稀土的 DASY 分子筛，和 0-25 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种来制备浆液。

20 24. 按照技术方案 18-23 中任一项的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过技术方案 8-17 中所述的步骤制备的。

当本发明的催化裂化催化剂中所含的含稀土的 Y 型分子筛单独地或者与其它分子筛组合使用时，催化裂化催化剂表现出高活性和高转化率；并且所述含稀土的 Y 型分子筛还可以与不同的分子筛组合，以实现汽油、
25 柴油、或液化气等的增产，因此催化裂化催化剂表现出广泛的适应性。另外，无论单独使用或者组合使用，具有含稀土的 Y 型分子筛的催化裂化催化剂都表现出良好的结构稳定性。

附图说明

30 图 1 为根据实施例 1 制备的含稀土的 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图。

图 2 为根据对比例 1 制备的含稀土的 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图。

具体实施方式

第一 Y 型分子筛及其制备方法

在本发明中，稀土原料的利用效率可以由稀土利用率表明。稀土利用率是指以重量计，产品中以氧化稀土(RE_2O_3)计的稀土数量与以氧化稀土(RE_2O_3)计的理论稀土投料量的比值（以百分数的形式）。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，其稀土利用率大于 98%。

在本发明中所说的骨架硅铝原子比是本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛中硅与铝的原子摩尔比。测定硅铝比有多种方法，如由 X 射线衍射测定晶胞参数计算得出硅铝比，或者通过红外光谱法来测定硅铝比，还可以通过核磁共振(NMR)测量并计算骨架硅铝原子比。在本发明中采用 NMR 测量并计算骨架硅铝原子比。在本发明中所说的分子筛的硅铝比均指的是分子筛的骨架硅铝原子比。

对于含稀土的 Y 型分子筛，其 X 射线衍射谱图中， $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰可用于表征小笼中的稀土分布情况， I_1 表示其峰强度， $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰可用于表征超笼中的稀土分布情况， I_2 表示其峰强度，两者的比值可用于表征稀土离子由超笼向小笼中的迁移程度。在本发明中，峰强度是指扣除基线的峰的强度（换言之，峰强度是指相对于出峰面的相对强度）。例如，某种含稀土的分子筛的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)为 5，该分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量为 10%，则该乘积值为 50。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 X 射线衍射谱图中的 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。在本发明中，不限制该乘积值的上限，例如，上限可以为 200，如 100。在本发明优选的实施方案中，该乘积值的范围为 48-200，如 48-100。更进一步优选地，该乘积值大于 55，大于 60，大于 70，例如 55-200，如 55-90。

在本发明中所说的结晶保留度为老化处理后与老化处理前样品的结晶度比值，其中老化处理包括：将分子筛与氯化铵溶液混合交换，将其中的 Na_2O 含量洗至 0.3 重%以下，过滤干燥后，在 800°C 、100%水蒸气的条件下处理 17 小时；若分子筛的 Na_2O 含量低于 0.3 重%的话，则不进行交换、过滤和干燥，直接在 800°C 、100%水蒸气的条件下处理 17 小时。

在本发明的一个方面中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，其特

征在于，稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，优选地 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，优选地 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，优选地 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，例如大于 45%。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法。该制备方法是经过二交二焙，结合沉积稀土的过程。

在本发明的一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后将或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后，再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理，再调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(4)对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理，得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

在本发明的另一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后，进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后将或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理，再调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的

Y 型分子筛；

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后，进行第二次焙烧处理，得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

在本发明的另一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后，进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理，过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗，干燥，进行第二次焙烧处理，得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

本发明提供的制备方法中，原料 NaY 分子筛的骨架硅铝原子比优选大于 2.5 且结晶度大于 80%。

本发明提供的制备方法中，铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(1)中，稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、优选 0.07-0.12，铵盐（以氯化铵计）与稀土溶液（以氧化稀土计）的重量比例为 0-10，优选 0-5，例如 0.2-3，所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物，pH 被调节为 3.0-5.0，水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15，所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时，例如 0.5-1.5 小时。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(2)中，所说的第一次焙烧处理，是在 500-650°C，例如 530-630°C，如 550-620°C，0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。焙烧处理可促使稀土离子从分子筛超笼向小笼中迁移，其中第一次焙烧处理优选的实施方式是在 1-100%、优选 20-100%、更优选 100%水蒸气条件下进行。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(3)中，对于将含稀土

和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例, 按分子筛(干基): 铵盐:水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例, 按分子筛(干基):酸:水的重量比计, 为 1:(0.03-0.2):(5-30)、优选 1:(0.05-0.1):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的酸可以为无机酸或者有机酸, 无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物, 有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例, 按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15); 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

在上述接触处理后, 通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9, 更优选 7.5-8.2, 使稀土离子全部沉淀形成稀土氢氧化物, 即沉积稀土的过程。时间不受特别地限制, 例如可以为 5 分钟至 2 小时, 例如 10 分钟至 60 分钟, 10 分钟至 30 分钟。所说的碱性液体可以选自氨水、水玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(4)中, 所说的第二次焙烧处理, 是在 500-650°C、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。其中第二次焙烧处理优选的实施方式是在 1-100%、优选

20-100%、更优选 100%水蒸气条件下进行。

在上述步骤(1)至(4)的描述中所列出的各种条件(包括优选条件和举例条件)可以进行组合,所得到的技术方案在本发明的范围内。

本发明提供的制备方法中,稀土选自镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、
5 钆(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)和钇(Y),优选地,稀土选自镧(La)和铈(Ce)。稀土原料以可溶性盐如硝酸盐和盐酸盐的形式提供。稀土原料可以是单一稀土元素组成的氯化稀土或硝酸稀土,如氯化镧、硝酸镧、氯化铈或硝酸铈等,也可以是不同稀土元素比例的混合稀土,如富铈型或富镧型混合稀
10 土。例如,所说的稀土溶液可以是含选自硝酸镧、硝酸铈、氯化镧、氯化铈、硝酸混合稀土和氯化混合稀土中的一种或多种的溶液,其中硝酸混合稀土是指 $(RE_{x1}RE_{x2}\dots RE_{xn})(NO_3)_3$,其中 RE_{x1} 、 RE_{x2} 、...、 RE_{xn} 是指稀土元素,其中 n 是大于或等于 2 的整数, $x1+x2+\dots+xn$ 的和等于 1; 氯化混合稀土(亦称为氯化稀土)是指 $(RE_{y1}RE_{y2}\dots RE_{yn})Cl_3$,其中 RE_{y1} 、 RE_{y2} 、...、
15 RE_{yn} 是指稀土元素,其中 n 是大于或等于 2 的整数, $y1+y2+\dots+yn$ 的和等于 1。

本发明提供制备方法中,通过一次液相稀土离子交换和一次固相稀土离子迁移过程制备含稀土的 Y 型分子筛。采用稀土交换与稀土沉积并结合二次焙烧处理过程,保证稀土不发生流失且稀土离子可由超笼迁移到小
20 笼中。该制备过程可以灵活调变并精确控制稀土含量,操作简便。进一步地,在使用铵盐进行二次交换的情况下,在与铵盐接触处理后、沉积稀土过程之前可以不进行过滤,既缩短了制备流程,又进一步减少了稀土流失。根据本发明的方法,稀土利用率更高达 98%以上,有效节约了稀土资源,并进一步降低了生产成本。

25 现有技术(例如 CN1053808A、CN100344374C、常规工业二交二焙方法)得到的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度小于 40%。有别于此,本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度更高,例如大于 40%,如大于 45%,说明其结构稳定性好。因此,与现有技术相比,本
30 发明提供的含稀土的 Y 型分子筛,结构稳定性好。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛具有优良的活性稳定性(更高的轻油微反 MA 值),当其作为催化剂活性组分时,可减少分子筛在催化剂中的用量,降低催化剂生产成

本。

裂化活性组元

在本发明的催化裂化催化剂中，除了上述第一 Y 型分子筛外，所述裂化活性组元还可以任选地包括其它 Y 型分子筛（第二 Y 型分子筛、第三 Y 型分子筛等）和/或具有 MFI 结构的分子筛。

在本发明中，所述裂化活性组元中的各个组分的重量比例都是以干基计的。所述干基重量是在 800℃ 下焙烧 1 小时测得的重量。

其它 Y 型分子筛

在本文中，其它 Y 型分子筛是指不具有上述第一 Y 型分子筛的特征（包括上述 I1/I2 与稀土含量的乘积值大于 48，如大于 55，大于 60，大于 70 的特征）的 Y 型分子筛。

在一种实施方案中，以所述活性组元的干基重量为基准，以干基计所述其它 Y 型分子筛的含量为 0-50 重量%例如可以是 0-40 重量%、0-30 重量%、0-20 重量%，所述第一 Y 型分子筛的含量为 50-100 重量%例如可以是 60-100 重量%、70-100 重量%或者 80-100 重量%。优选地，当含其它 Y 型分子筛时，以催化剂的干基重量为基准，所述催化裂化催化剂中所述的含稀土的 Y 型分子筛（第一 Y 型分子筛）的含量为 10-60%，例如可以为 20-40 重量%；其它 Y 型分子筛的含量不超过 35 重量%，例如其它 Y 型分子筛的含量可以为 0.5-30 重量%、0-10 重量%或者 0-5 重量%。

在一种实施方案中，所述其它 Y 型分子筛是含稀土的 DASY 分子筛（含稀土的水热超稳 Y 型分子筛），以 RE_2O_3 （氧化稀土）计，所述含稀土的 DASY 分子筛中稀土含量为 1.5-3.0 重量%。所述含稀土的 DASY 分子筛可以为各种市售产品，例如中石化催化剂齐鲁分公司的 DASY2.0 分子筛。

在一种实施方案中，所述其它 Y 型分子筛是含稀土的气相超稳 Y 型分子筛。例如，其可以通过下述方法制备：在搅拌下，将含稀土的 Y 型分子筛与四氯化硅接触，接触的温度为 100-500℃，接触的时间为 0.1-10 小时，所述含稀土的 Y 型分子筛与四氯化硅的重量比为 1: 0.05-0.5。具体制备方法可以参照专利申请 CN1683244A 或 CN1286721C，特别是其中的实施例 5、6 和 8。

在一种实施方案中，所述其它 Y 型分子筛是含镁的超稳 Y 型分子筛，所述含镁的超稳 Y 型分子筛中以氧化镁计的镁含量为 0.1-25 重量%，优选为 0.5-25 重量%。所述含镁的超稳 Y 型分子筛可以根据常规的方法制备得

到,其中的一种制备方法例如可以包括:将溶解或经充分湿磨后的镁化合物(例如选自氧化镁、氯化镁、硫酸镁和硝酸镁中的至少一种)均匀分散于超稳 Y 型分子筛(USY 分子筛)浆液中,加或不加氨水,混合均匀后干燥和焙烧;另一种制备方法例如可以包括:将经充分湿磨后的超稳 Y 型分子筛(USY 分子筛)均匀分散于镁化合物(例如选自氯化镁、硫酸镁和硝酸镁中的至少一种)的溶液中,加入氨水混合均匀后依次进行过滤、洗涤、干燥和焙烧。所述含镁的超稳 Y 型分子筛的上述制备方法的具体实施过程例如可以参照 CN1297018A 或 CN1157465C,特别是其中的实施例 1-5。

具有 MFI 结构的分子筛

具有 MFI 结构的分子筛可以商购或按照现有方法制备。具有具有 MFI 结构的分子筛的实例包括 ZSM-5、ZRP 和 ZSP 分子筛中的一种或多种。

在一种实施方案中,所述的具有 MFI 结构的分子筛以氧化物重量比计的无水化学组成表达式为:
 $(0\sim 0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.5\sim 5.5)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1.3\sim 10)\text{P}_2\text{O}_5\cdot(0.7\sim 15)$

$\text{M1}_x\text{O}_y\cdot(0.01\sim 5)\text{M2}_m\text{O}_n\cdot(70\sim 97)\text{SiO}_2$, 其中, M1 为 Fe、Co 或 Ni, x 表示 M1 的原子数, y 表示满足 M1 氧化态所需氧的个数, M2 选自 Zn、Mn、Ga 或 Sn, m 表示 M2 的原子数, n 表示满足 M2 氧化态所需氧的个数。

在一种优选地实施方案中,所述的具有 MFI 结构的分子筛以氧化物重量比计为
 $(0\sim 0.2)\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.9\sim 5.0)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1.5\sim 7)\text{P}_2\text{O}_5\cdot(0.9\sim 10)\text{M1}_x\text{O}_y\cdot(0.5\sim 2)\text{M2}_m\text{O}_n\cdot(82\sim 92)\text{SiO}_2$ 。在优选情况下, M1 为 Fe, M2 为 Zn。

在本发明中,所述的具有 MFI 结构的分子筛具体的制备方法可以参照专利申请 CN1611299A,特别是其中的实施例 1~11。

介孔硅铝材料

所述的介孔硅铝材料具有拟薄水铝石的物相结构,以氧化物重量计的无水化学表达式为: $(0\sim 0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(40\sim 90)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\sim 60)\text{SiO}_2$, 其平均孔径为 5~25nm, 最可几孔径为 5~15nm, 比表面积为 200~400m²/g, 孔容为 0.5~2.0ml/g。

所述介孔硅铝材料及其制备方法可参见 CN1565733A 或 CN 1854258A, 例如 CN 1854258A 的实施例 1~9。

粘土

在本发明中,所述粘土可以为催化裂化催化剂中常用的粘土,例如可

以为高岭土、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多种。

粘结剂

在本发明中，所述粘结剂可以为催化裂化催化剂中常规使用的各种粘结剂，例如可以为选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种，优选为铝溶胶和拟薄水铝石的双铝粘结剂。

催化裂化催化剂

在一种实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述的催化裂化催化剂含有 10-60 重量%裂化活性组元、20-70 重量%粘土和 10-50 重量%粘结剂。在进一步的实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 10-50 重量%，所述粘土以干基计的含量为 20-60 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 10-40 重量%。更优选地，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-40 重量%，所述粘土以干基计的含量为 20-45 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 20-40 重量%，例如可以为 25-35 重量%。

在一种实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量%的裂化活性组元、1-20 重量%的介孔硅铝材料、10-60 重量%的粘土和 10-50 重量%的粘结剂。在进一步的实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-50 重量%，所述介孔硅铝材料以干基计的含量为 1-18 重量%例如为 2-15 重量%，所述粘土以干基计的含量为 10-50 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 10-40 重量%。更优选地，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-40 重量%，所述介孔硅铝材料以干基计的含量为 1-15 重量%，所述粘土以干基计的含量为 15-45 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 20-35 重量%。

在一种实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量%的裂化活性组元、10-60 重量%的粘土和 10-60 重量%的粘结剂，其中所述的裂化活性组元包括 25-70 重量%的第一 Y 型分子筛、10-70 重量%的第二 Y 型分子筛和 5-30 重量%的第三 Y 型分子筛，其中所述的第二 Y 型分子筛为一种含稀土的气相超稳 Y 型分子筛；所述第三 Y 型分子筛为含稀土的 DASY 分子筛，其稀土含量优选为 1.5-3

重量%。在进一步的实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-50 重量%，所述粘土以干基计的含量为 20-50 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 10-50 重量%。
更优选，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-45 重量%例如为 30-42 重量%，所述粘土以干基计的含量为 30-45 重量%例如为 35-45 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 15-40 重量%例如为 20-35 重量%或为 25-32 重量%。所述裂化活性组元包括 25-70 重量%的所述第一 Y 型分子筛、10-70 重量%的所述第二 Y 型分子筛和 5-25 重量%的所述第三 Y 型分子筛，例如所述裂化活性组元可包括 30-65 重量%的所述第一 Y 型分子筛、15-65 重量%的所述第二 Y 型分子筛和 5-20 重量%的所述第三 Y 型分子筛，其中所述的第二 Y 型分子筛为一种含稀土的气相超稳 Y 型分子筛；所述第三 Y 型分子筛为含稀土的 DASY 分子筛，其稀土含量优选为 1.5-3 重量%。

在一种实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量%的裂化活性组元、10-70 重量%的粘土和 10-60 重量%的粘结剂，其中所述的裂化活性组元包括 35-70 重量%的第一 Y 型分子筛、20-60 重量%的第二 Y 型分子筛和 2-20 重量%的第三 Y 型分子筛；其中所述第二 Y 型分子筛为含镁的超稳 Y 型分子筛，所述第三 Y 型分子筛为含稀土的 DASY 分子筛，优选地，所述的第一分子筛和第二分子筛的干基重量比为 0.5-4:1，所述第三 Y 型分子筛与第一 Y 型分子筛的干基重量比为 0.05:0.5-1，如 0.1-0.3:1。或者，在所述裂化活性组元中，所述第一 Y 型分子筛可以占 39-70 重量%，所述第二 Y 型分子筛可以占 22-55 重量%，所述第三 Y 型分子筛可以占 5-20 重量%，其中所述第二 Y 型分子筛为含镁的超稳 Y 型分子筛，所述第三 Y 型分子筛为含稀土的 DASY 分子筛。优选的情况下，本发明提供的催化裂化催化剂，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 20-50 重量%，所述粘土以干基计的含量为 20-50 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 10-50 重量%。更优选，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述裂化活性组元以干基计的含量为 30-45 重量%，所述粘土以干基计的含量为 25-45 重量%，所述粘结剂以干基计的含量为 20-40 重量%。

在一种实施方案中，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，所述

催化裂化催化剂含有 20-60 重量%的裂化活性组元、1-20 重量%介孔硅铝材料、10-70 重量%的粘土和 10-60 重量%的粘结剂,所述的裂化活性组元含有 70-90 重量%的 Y 型分子筛和 10-30 重量%的具有 MFI 结构的分子筛,其中所述 Y 型分子筛包括第一 Y 型分子筛和其它 Y 型分子筛,以干基计。

- 5 在进一步的实施方案中,以所述 Y 型分子筛的总重量为基准,所述 Y 型分子筛包括 70~99 重量%所述第一 Y 型分子筛以及 1~30 重量%的第二 Y 型分子筛,其中所述第二 Y 型分子筛优选为含稀土的 DASY 分子筛,其稀土含量优选为 1.5~3 重量%。在进一步的实施方案中,以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准,所述裂化活性组元以干基计的含量为 20~45 重量%,所述介孔硅铝材料以干基计的含量为 2~10 重量%,所述粘土以干基计的含量为 20~40 重量%,所述粘结剂以干基计的含量为 20~35 重量%。

在一种实施方案中,每 100 重量份的催化裂化催化剂,所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土,10-60 重量份粘结剂,0-20 重量份的介孔硅铝材料。在进一步的实施方案中,每 100 重量份的催化裂化催化剂,所述催化裂化催化剂含有 28-38 重量份裂化活性组元、20-44 重量份粘土,21-34 重量份粘结剂,0-12 重量份的介孔硅铝材料。

在一种实施方案中,所述催化裂化催化剂基本上由以下组成: 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土,10-60 重量份粘结剂,0-20 重量份的介孔硅铝材料。在进一步的实施方案中,所述催化裂化催化剂基本上由以下组成: 28-38 重量份裂化活性组元、20-44 重量份粘土,21-34 重量份粘结剂,0-12 重量份的介孔硅铝材料。

在一种实施方案中,每 100 重量份的催化裂化催化剂,所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土,10-60 重量份粘结剂,0-20 重量份的介孔硅铝材料,其中,所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成: 10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛,0-25 重量份的任选的其它 Y 型分子筛,和 0-12 重量份的任选的具有 MFI 结构的分子筛。在进一步的实施方案中,所述其它 Y 型分子筛选自: 含稀土的 DASY 分子筛,含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超稳 Y 型分子筛中的一种或两种。

在一种实施方案中,每 100 重量份的催化裂化催化剂,所述催化裂化催化剂含有 28-38 重量份裂化活性组元、20-44 重量份粘土,21-34 重量份

粘结剂, 0-12 重量份的介孔硅铝材料, 其中, 所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成: 10-34 重量份的含稀土的 Y 型分子筛, 0-23 重量份的任选的其它 Y 型分子筛, 和 0-10 重量份的任选的具有 MFI 结构的分子筛。在进一步的实施方案中, 所述其它 Y 型分子筛选自: 含稀土的 DASY 分子筛, 含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超稳 Y 型分子筛中的一种或两种。

在一种实施方案中, 在催化裂化催化剂中, 所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成:

含稀土的 Y 型分子筛,
10 任选地,
含稀土的 DASY 分子筛, 和
任选地, 含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

在一种实施方案中, 每 100 重量份的催化裂化催化剂, 所述催化裂化催化剂包括或基本上由以下组成或由以下组成:

15 15-50 重量份粘土,
15-50 重量份粘结剂,
0-15 重量份的介孔硅铝材料,
10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛,
20 0-15 重量份的含稀土的 DASY 分子筛, 和
0-25 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

在进一步的实施方案中, 每 100 重量份的催化裂化催化剂, 所述催化裂化催化剂包括或基本上由以下组成或由以下组成:

25 20-44 重量份粘土,
21-34 重量份粘结剂,
0-12 重量份的介孔硅铝材料,
10-34 重量份的含稀土的 Y 型分子筛,
0-10 重量份的含稀土的 DASY 分子筛, 和
30 5-20 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、或者 8-21 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛、或者 5-10 重量份的具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

在一种实施方案中，在催化裂化催化剂中，所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：

本发明的含稀土的 Y 型分子筛，
含稀土的气相超稳 Y 型分子筛，和
5 任选地，含稀土的 DASY 分子筛。

在上述实施方案中，优选地，本发明的含稀土的 Y 型分子筛与含稀土的气相超稳 Y 型分子筛的重量比为 0.1-10，优选地 0.2-5，更优选地 0.25-5，例如 0.5-5 或 0.5-1。

10 在一种实施方案中，每 100 重量份的催化裂化催化剂，所述催化裂化催化剂包括或基本上由以下组成或由以下组成：

36-43 重量份粘土，
25-32 重量份粘结剂，
10-21 重量份的本发明的含稀土的 Y 型分子筛，
15 2-6 重量份的含稀土的 DASY 分子筛，和
5-20 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛。

催化裂化催化剂的制备方法

本发明还提供了一种所述催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将
20 裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂混合打浆，然后依次进行喷雾干燥、洗涤、过滤和干燥的步骤。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专利申请 CN1916166A、CN1362472A、CN1727442A、CN1132898C、CN1727445A 和 CN1098130A 中都有详尽的描述，这里一并引入本发明中以作参考。

25

实施例

下面通过实施例对本发明作进一步说明，但并不因此而限制本发明。

第一 Y 型分子筛

在本发明中，分子筛的化学组成用 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)。
30

分子筛的物相(如晶胞常数)及结晶度数据采用 X 射线衍射法测定，采用 RIPP145-90 和 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 年版)。

分子筛的骨架硅铝原子比通过核磁共振(NMR)测量并计算得到。

轻油微反活性(MA)参照 RIPP92-90 标准方法测定。

在实施例及对比例中，所用的原料是市售可得的并且规格如下：

- 5 NaY 分子筛：工业级，购自中国石化催化剂分公司，齐鲁催化剂厂；
氯化稀土：工业级，购自中国石化催化剂分公司齐鲁公司，镧(按 La_2O_3 计) 铈(按 Ce_2O_3 计) 质量比为 55:45；
其他：化学纯。

实施例 1

- 10 取 2.6 千克 NaY 分子筛(齐鲁催化剂厂，灼减 22.5 重%，硅铝比 2.7，
结晶度 88%，下同)和 15 千克去离子水混合打浆，加入 1.0 升浓度
160g $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土溶液及 0.24 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 70°C
并用稀盐酸调节浆液 pH 至 4.0，继续交换 1.5 小时，过滤、水洗、干燥后，
在 100%水蒸气条件下于 550°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的
15 Y 型分子筛 Y-A1，Y-A1 的化学组成为氧化钠 5.1 重%，氧化稀土 7.8 重%。
然后按分子筛： NH_4Cl ： H_2O =1：0.2：10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小
时，然后加入 0.27 升浓度 300g $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨
水调节浆液 pH 至 7.5 并继续搅拌 10 分钟，过滤水洗、干燥后在 100%水
蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成
20 品，记为 Y-A。

Y-A 的 X 射线衍射谱图示于图 1 中。

- Y-A 中氧化钠 1.5 重%，氧化稀土 11.9 重%，结晶度 50.1%，晶胞常
数 2.458nm，骨架硅铝原子比 3.5。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与
 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量
25 百分含量的乘积值为 90.0。

实施例 2

- 取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓
度 160g $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至
80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干
燥后，在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y
30 型分子筛 Y-B1，Y-B1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%。
然后按分子筛： NH_4Cl ： H_2O =1：0.3：10 的比例打浆并于 60°C 交换 0.5

小时，然后加入 0.13 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.8 并继续搅拌 10 分钟，过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 Y-B。

5 Y-B 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-B 中氧化钠 1.5 重%，氧化稀土 11.9 重%，结晶度 50.6%，晶胞常数 2.463nm，骨架硅铝原子比 2.9。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 54.1。

10 实施例 3

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在 50%水蒸气条件下于 570°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-C1，Y-C1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.15：12 的比例打浆并于 75°C 交换 1 小时，再加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟，过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 Y-C。

20 Y-C 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-C 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 13.9 重%，结晶度 48.8%，晶胞常数 2.465nm，骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 55.6。

25 实施例 4

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在空气气氛下于 600°C 焙烧 1.5 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-D1，Y-D1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%；然后按分子筛：NH₄Cl：RE₂O₃：H₂O=1：0.15：0.06：12 的比例将 Y-D1

与氯化铵及浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液混合打浆并于 75°C 交换 1 小时, 然后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 570°C 焙烧 3 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-D。

5 Y-D 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-D 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 16.0 重%, 结晶度 46.6%, 晶胞常数 2.467nm, 骨架硅铝原子比 3.0。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 57.2。

10 实施例 5

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆, 加入 1.5 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在 100%水蒸气条件下于 600°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-E1, Y-E1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%, 氧化稀土 11.9 重%; 然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.3: 10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小时, 再加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.9 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、干燥后在 80%水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-E。

20 Y-E 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-E 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 17.9 重%, 结晶度 45.2%, 晶胞常数 2.467nm, 骨架硅铝原子比 3.2。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 62.6。

25 实施例 6

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆, 加入 1.5 升浓度 160gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液, 搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在空气气氛下于 620°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-F1, Y-F1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%, 氧化镧 11.9 重%; 然后按分子筛: NH₄Cl: La₂O₃: H₂O=1: 0.18: 0.10: 12 的比例将 Y-F1 与氯化铵及氯化镧溶液混合打浆并于 65°C 交换 1 小时, 最后加入氨水调节浆液 pH 至 8.2 并继续搅拌 10 分

钟, 过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 620°C 焙烧 3 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-F。

Y-F 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-F 中氧化钠 1.5 重%, 氧化镧 22.0 重%, 结晶度 41.3%, 晶胞常数 2.470nm, 骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 70.1。

实施例 11

取 2.6 千克 NaY 分子筛 (齐鲁催化剂厂, 灼减 22.5 重%, 硅铝比 2.7, 结晶度 88%, 下同) 和 15 千克去离子水混合打浆, 加入 1.0 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.24 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 4.0, 继续交换 1.5 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在 100%水蒸气条件下于 550°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-A1, YY-A1 的化学组成为氧化钠 5.1 重%, 氧化稀土 7.8 重%。然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.2: 10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小时, 过滤水洗后, 重新打浆并加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.5 并继续搅拌 10 分钟, 任选地过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 YY-A。

YY-A 中氧化钠 1.5 重%, 氧化稀土 11.8 重%, 结晶度 50.3%, 晶胞常数 2.458nm, 骨架硅铝原子比 3.5。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 89.7。

实施例 12

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆, 加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-B1, YY-B1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%, 氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛: HCl: H₂O=1: 0.05: 10 的比例打浆并于 60°C 交换 0.5 小时, 过滤水洗后, 重新打浆并加入 0.13 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.8 并继续搅拌 10 分钟, 任选地

过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 YY-B。

YY-B 中氧化钠 1.5 重%, 氧化稀土 11.9 重%, 结晶度 50.6%, 晶胞常数 2.463nm, 骨架硅铝原子比 2.9。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 48.8。

实施例 13

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆, 加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在 50% 水蒸气条件下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-C1, YY-C1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%, 氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.15: 12 的比例打浆并于 75°C 交换 1 小时, 过滤水洗后, 重新打浆并加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟, 任选地过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 YY-C。

YY-C 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 13.9 重%, 结晶度 48.8%, 晶胞常数 2.465nm, 骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 55.6。

实施例 14

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆, 加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在空气气氛下于 600°C 焙烧 1.5 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-D1, YY-D1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%, 氧化稀土 9.9 重%; 然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.15: 12 的比例打浆并于 75°C 交换 1 小时, 过滤水洗后, 重新打浆并加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟, 任选地过滤水洗、干燥后在 100% 水蒸气下于 570°C 焙烧 3 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 YY-D。

YY-D 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 15.9 重%，结晶度 46.9%，晶胞常数 2.466nm，骨架硅铝原子比 3.0。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 57.2。

5 实施例 15

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆，加入 1.5 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在 100%水蒸气条件下于 600°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-E1，
10 YY-E1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%，氧化稀土 11.9 重%；然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.3：10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.9 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在 80%水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子
15 筛成品，记为 YY-E。

YY-E 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 17.9 重%，结晶度 45.2%，晶胞常数 2.467nm，骨架硅铝原子比 3.2。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 62.6。

20 实施例 16

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆，加入 1.5 升浓度 160gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液，搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在空气气氛下于 620°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-F1，YY-F1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%，氧化镧 11.9 重%；然后按分子筛：草酸：H₂O=1：
25 0.08：12 的比例打浆并于 65°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.67 升浓度 300gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 8.2 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 620°C 焙烧 3 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为
30 YY-F。

YY-F 中氧化钠 1.5 重%，氧化镧 21.9 重%，结晶度 41.7%，晶胞常数 2.470nm，骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$

峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 70.1。

对比例 1

本对比例是按照 CN1053808A 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 1.75 升氯化稀土溶液(160gRE₂O₃/L)和 30 千克去离子水混合, 调节浆液 pH 至 3.5 并于 90°C 交换 1 小时, 过滤、水洗, 将滤饼放入管式焙烧炉中升温至 200°C 时通入水蒸气, 继续升温至 550°C 焙烧 2 小时, 将所得分子筛与(NH₄)₂SO₄ 和 H₂O 按 1: 0.2: 40 的比例打浆并于 60°C 交换 15 分钟, 过滤干燥得对比样品, 记为 DB-1。

DB-1 的 X 射线衍射谱图示于图 2 中。

DB-1 的化学组成为氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 12.1 重%, 结晶度 56.7%, 晶胞常数 2.468nm, 骨架硅铝原子比 4.2。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 15.7。

对比例 2

本对比例按照常规二交二焙方法制备含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 3.0 升氯化稀土溶液(160gRE₂O₃/L)和 20 千克去离子水混合, 90°C 下交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 于 520°C 空气气氛下焙烧 2 小时, 将所得分子筛再与氯化稀土溶液和 H₂O 按 1:0.12: 10 的比例打浆并于 90°C 交换 1 小时, 过滤干燥再次进行焙烧处理(焙烧温度: 520°C 和焙烧时间: 2 小时)得到对比样品, 记为 DB-2。

DB-2 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-2 的化学组成为氧化钠 1.9 重%, 氧化稀土 18.2 重%, 结晶度 43.6%, 晶胞常数 2.469nm, 骨架硅铝原子比 2.7。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 16.4。

对比例 3

本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合并升温至 90°C, 加入 0.3 千克硫酸铵并用盐酸调节 pH 至 3.5-4.0, 交换 1 小时后过滤, 滤饼加

水 20 千克, 再加入 2.87 升氯化稀土溶液($160\text{gRE}_2\text{O}_3/\text{L}$)打浆, 盐酸调节 pH 至 3.5-5.5, 于室温下搅拌 1 小时, 再加入氨水搅拌 5 分钟, 水洗干燥后, 在重量空速 0.1 时^{-1} 的水蒸气下 540°C 焙烧 1.5 小时; 将焙烧后的分子筛在 60°C 用氯化铵溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟, 干燥得到对比样品, 记为 DB-3。

DB-3 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-3 的化学组成为氧化钠 0.2 重%, 氧化稀土 20.6 重%, 结晶度 50.7%, 晶胞常数 2.472nm , 骨架硅铝原子比 3.7。其 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 26.8。

对比例 4

本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合打浆, 再加入 1.63 升氯化稀土溶液($160\text{gRE}_2\text{O}_3/\text{L}$), 60°C 下搅拌 5 分钟后用盐酸调节 pH 至 3.5-5.5 之间, 继续搅拌 1 小时后, 加入氨水搅拌 5 分钟过滤, 水洗干燥后, 在重量空速 0.2 时^{-1} 的水蒸气下 600°C 焙烧 1.5 小时; 将焙烧后的分子筛在 90°C 用氯化铵溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟, 干燥得到对比样品, 记为 DB-4。

DB-4 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-4 的化学组成为氧化钠 0.8 重%, 氧化稀土 11.8 重%, 结晶度 56.5%, 晶胞常数 2.465nm , 骨架硅铝原子比 3.3。其 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 40.1。

对比例 5

本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合打浆, 再加入 2.19 升氯化稀土溶液($160\text{gRE}_2\text{O}_3/\text{L}$), 60°C 下搅拌 5 分钟后用盐酸调节 pH 至 3.5-5.5 之间, 继续搅拌 1 小时后, 加入氨水搅拌 5 分钟过滤, 水洗干燥后, 在空气氛围下 550°C 焙烧 1.5 小时; 将焙烧后的分子筛在 60°C 用氯化铵溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟, 干燥得到对比样

品，记为 DB-5。

DB-5 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-5 的化学组成为氧化钠 1.0 重%，氧化稀土 15.7 重%，结晶度 52.9%，晶胞常数 2.467nm，骨架硅铝原子比 3.6。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 30.9。

实施例 21

本实施例总结了实施例 1-6 与 11-16 和对比例 1-5 的含稀土的 Y 型分子筛的稀土利用率数据，列于表 1 中。

表 1

分子筛样品	理论 RE ₂ O ₃ 投料量/%	产品中 RE ₂ O ₃ 含量/%	稀土利用率/%
Y-A	12.0	11.9	99.2
Y-B	12.0	11.9	99.2
Y-C	14.0	13.9	99.3
Y-D	16.0	16.0	100
Y-E	18.0	17.9	99.4
Y-F	22.0	22.0	100
YY-A	12.0	11.8	98.3
YY-B	12.0	11.9	99.2
YY-C	14.0	13.9	99.3
YY-D	16.0	15.9	99.4
YY-E	18.0	17.9	99.4
YY-F	22.0	21.9	99.5
DB-1	14.0	12.1	86.4
DB-2	24.0	18.2	75.8
DB-3	23.0	20.6	89.6
DB-4	13.0	11.8	90.7
DB-5	17.5	15.7	89.7

由表 1 可见, 实施例提供的分子筛的稀土利用率均在 98% 以上, 而对比例中稀土利用率较低, 对比例 2 的稀土利用率仅 75% 左右, 其他对比例的利用率稍高, 但基本在 90% 以下。采用本发明的二交二焙及沉积稀土的工艺有效提高了稀土利用率, 减少了稀土资源的浪费。

实施例 22

本实施例用以说明本发明所提供的含稀土的 Y 型分子筛在经 800°C、100% 水蒸气条件下老化处理 17 小时后的物化数据。

将上述实施例及对比例中的分子筛与氯化铵溶液混合交换, 将其中的 Na₂O 含量洗至 0.3 重% 以下, 过滤干燥后, 在 800°C、100% 水蒸气条件下老化处理 17 小时, 进行物化表征并测定轻油微反活性 MA。

轻油微反评价条件: 分子筛装量 2g, 原料油为大港直馏轻柴油, 进油量 1.56g, 反应温度 460°C。

结果见表 2。

表 2

分子筛样品	RE ₂ O ₃ 含量/%	晶胞/nm	结晶保留度/%	MA
Y-A	11.8	2.436	45.7	63.3
Y-B	11.9	2.436	45.9	63.3
Y-C	13.8	2.438	46.0	65.0
Y-D	15.9	2.439	47.0	67.2
Y-E	17.9	2.441	47.8	70.0
Y-F	21.9	2.445	46.3	72.1
YY-A	11.7	2.436	45.4	63.0
YY-B	11.8	2.436	45.9	63.0
YY-C	13.8	2.438	46.0	65.0
YY-D	15.9	2.439	46.3	67.0
YY-E	17.9	2.441	47.8	70.0
YY-F	21.8	2.445	46.0	72.0
DB-1	11.8	2.433	27.1	56.1
DB-2	17.1	2.438	35.0	65.2
DB-3	19.5	2.441	39.6	68.0
DB-4	11.3	2.433	34.9	56.4
DB-5	14.9	2.436	38.4	63.0

由表 2 可见, 实施例所述分子筛经过铵交洗钠后稀土含量基本没有变化, 说明稀土离子主要定位于分子筛小笼中, 不会被反交换下来, 处于小笼中的稀土离子对分子筛结构具有显著的稳定作用, 结晶保留度超过 45% 以上, 轻油活性高于稀土含量相当的对比如。

催化裂化催化剂的制备和评价

在以下制备催化剂的实施例中, 除使用上述分子筛 YY-A、YY-C 至 YY-F 和 DB-1 至 DB-5, 还使用以下材料:

铝溶胶由中石化催化剂齐鲁分公司生产, 铝溶胶的 Al₂O₃ 含量为 21.5 重量%;

高岭土购自苏州中国高岭土公司;

拟薄水铝石购自山东铝厂;

介孔硅铝材料, 按照 CN1854258A 中实施例 1 的方法制备(SH-SA-1) 含稀土的气相超稳 Y 型分子筛根据 CN1683244A 实施例 5 的方法制得。

含镁的超稳 Y 型分子筛为含镁的超稳 Y 型分子筛根据 CN1297018A

中实施例 1 的方法制得;

具有 MFI 结构的分子筛根据专利申请 CN1611299A 中实施例 1 的方法制得;

DASY2.0 分子筛, 由中石化催化剂齐鲁分公司生产, RE_2O_3 含量为 2 重量%, 硅铝原子摩尔比 4.1;

在催化剂的评价中, 根据以下公式计算转化率:

转化率=(干气质量+液化气质量+汽油质量+焦炭质量)/进油质量
 $\times 100\%$

第一组

10 催化剂实施例 1

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65°C 酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 40 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 33 重量份的分子筛 YY-A 浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时, 再在 60°C 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110°C 下烘干, 得到催化裂化催化剂 C1。

催化剂实施例 2

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65°C 酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 34 重量份高岭土的浆液、以干基计的 11 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 31 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计的 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时, 再在 60°C 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110°C 下烘干, 得到催化裂化催化剂 C2。

催化剂实施例 3

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 39 重量份高岭土的浆液、以干基计的 11 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 30 重量份的分子筛 YY-C 和以干基计的 2 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%,最后用去离子水淋洗,微球催化剂: H_2O 重量比=1:10,过滤后于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C3。

催化剂实施例 4

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 28 重量份的分子筛 YY-D 和以干基计的 3 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%,最后用去离子水淋洗,微球催化剂: H_2O 重量比=1:10,过滤后于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C4。

催化剂实施例 5

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 42 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 25 重量份的分子筛 YY-E 和以干基计的 5 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在

500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C5。

5 催化剂实施例 6

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 43 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 23 重量份的分子筛 YY-F 和以干基计的 5 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C6。

催化剂对比比例 1

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 40 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 33 重量份的分子筛 DB-1 浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-1。

催化剂对比比例 2

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 28 重量份的分子筛 DB-2 和 3 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-2。

催化剂对比例 3

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 42 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 25 重量份的分子筛 DB-3 和 5 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-3。

催化剂对比例 4

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 38 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 35 重量份的分子筛 DB-4 浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-4。

催化剂对比例 5

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得

到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 35 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 30 重量份的分子筛 DB-5 和 3 重量份的 DASY 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-5。

分别将上述制备的催化裂化催化剂 C1-C6 和 DC1-DC5, 在 800℃、100%水蒸汽的条件下老化 12 小时, 之后填装在小型固定流化床 ACE 装置(购自美国 KTI 公司)中, 填装量各自均为 9g。然后, 在反应温度为 510℃、重时空速为 12h⁻¹、剂油比(重量)为 6 的条件下, 分别将表 3-1 所示的催化原料油注入填装有所述催化裂化催化剂 C1-C6 和 DC1-DC5 的固定流化床 ACE 装置中进行催化裂化反应。分析反应产物的组成, 并根据公式计算出转化率, 催化剂的催化裂化反应性能结果如下表 4-1 所示:

表 3-1

密度(20℃)/(kg/m ³)	922.1
凝点/℃	33
残炭/重量 %	3.66
四组分组成/ 重量%	
饱和烃	53.3
芳烃	31.5
胶质	14.5
沥青质	0.7
元素组成/ 重量%	
C	86.51
H	12.72
S	0.35
N	0.18
金属含量/(μg/g)	
Fe	6.9
Ni	10.7
V	6.5
Na	0.1
Ca	1.7

表 4-1

	干气 (C2-) (重量 %)	液化气 (C3-C4) (重量 %)	汽油 (C5-430°F) (重量%)	柴油 (430°F-650°F) (重量%)	重油 (650°F+) (重量%)	焦炭 (重量 %)	430°F 转化率 (重量 %)
催化剂实 施例 1	2.29	13.65	47.33	16.6	12.26	7.87	71.14
催化剂实 施例 2	2.14	13.52	47.18	16.75	12.61	7.8	70.64
催化剂实 施例 3	2.38	13.72	46.97	16.58	12.4	7.95	71.02
催化剂实 施例 4	2.37	14.46	48.65	15.17	11.53	7.82	73.3
催化剂实 施例 5	2.31	14.62	48.27	15.23	11.64	7.93	73.13
催化剂实 施例 6	2.29	14.71	47.96	15.37	11.85	7.82	72.78
催化剂对 比例 1	2.13	12.43	43.67	18.23	15.98	7.56	65.79
催化剂对 比例 2	2.28	13.48	46.53	16.99	12.89	7.83	70.12
催化剂对 比例 3	2.3	14.14	47.38	16.34	12.03	7.81	71.63
催化剂对 比例 4	2.27	13.48	46.79	16.52	13.1	7.84	70.38
催化剂对 比例 5	2.38	14.38	48.51	15.2	11.68	7.85	73.12

第二组

催化剂实施例 1

将以干基计的 16 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶，以及以干基计的 4 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 34 重量份的分子筛 YY-A 浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C1。

催化剂实施例 2

将以干基计的 17 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 38 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶，以及以干基计的 2 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 32 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计的 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C2。

催化剂实施例 3

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 20 重量份高岭土的浆液、以干基计的 11 重量份的铝溶胶，以及以干基计的 12 重量份的介孔硅铝材料的浆液搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 26 重量份的分子筛 YY-C 和以干基计的 9 重量

份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催
5 化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C3。

催化剂实施例 4

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分
10 别加入以干基计的 26 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶, 以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 30 重量份的分子筛 YY-D 和以干基计的 4 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小
15 时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C4。

催化剂实施例 5

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分
20 别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶, 以及以干基计的 6 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 26 重量份的分子筛 YY-E 和以干基计的 8 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小
25 时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C5。

催化剂实施例 6

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸

与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 40 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 重量份的铝溶胶, 以及以干基计的 5 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 29 重量份的分子筛 YY-F 浆液, 搅拌 30 分钟
5 得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C6。

10 催化剂对比例 1

将以干基计的 16 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶
15 胶, 以及以干基计的 4 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 34 重量份的分子筛 DB-1 浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离
20 子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-1。

催化剂对比例 2

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 26 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶
25 胶, 以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 30 重量份的分子筛 DB-2 和以干基计的 4 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%
30 的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催

化剂:H₂O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-2。

催化剂对比例 3

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶, 以及以干基计的 6 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 26 重量份的分子筛 DB-3 和以干基计的 8 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄ 洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂:H₂O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-3。

催化剂对比例 4

将以干基计的 16 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 34 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶, 以及以干基计的 4 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 37 重量份的分子筛 DB-4 浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄ 洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂:H₂O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-4。

催化剂对比例 5

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 23 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶

胶, 以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 33 重量份的分子筛 DB-5 和 4 重量份的 DASY2.0 分子筛的混合浆液搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60
5 ℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-5。

分别将上述制备的催化裂化催化剂 C1~C6 和 DC1~DC5, 在 800℃、100%水蒸汽的条件下老化 12 小时, 之后填装在小型固定流化床 ACE 装置(购自美国 KTI 公司)中, 填装量各自均为 9g。然后, 在反应温度为 510
10 ℃、重时空速为 12h-1、剂油比(重量)为 6 的条件下, 分别将表 3-2 所示的催化原料油注入填装有所述催化裂化催化剂 C1~C6 和 DC1~DC5 的固定流化床 ACE 装置中进行催化裂化反应。分析反应产物的组成, 并根据公式计算出转化率, 催化剂的催化裂化反应性能结果如下表 4-2 所示。

表 3-2

密度(20℃)/(kg/m ³)	922.1
凝点/℃	33
残炭/ 重量%	3.66
四组分组成/重量 %	
饱和烃	53.3
芳烃	31.5
胶质	14.5
沥青质	0.7
元素组成/ 重量%	
C	86.51
H	12.72
S	0.35
N	0.18
金属含量/(μg/g)	
Fe	6.9
Ni	10.7
V	6.5
Na	0.1
Ca	1.7

表 4-2

	干气 (C2-) (重量 %)	液化气 (C3-C4) (重量 %)	汽油 (C5-430°F) (重量%)	柴油 (430°F-650°F) (重量%)	重油 (650°F+) (重量%)	焦炭 (重量 %)	430°F 转化率 (重量 %)
催化剂实 施例 1	2.31	13.91	48.25	16.41	11.2	7.92	72.39
催化剂实 施例 2	2.29	13.88	47.98	16.58	11.38	7.89	72.04
催化剂实 施例 3	2.4	13.86	48.3	16.92	10.54	7.98	72.54
催化剂实 施例 4	2.43	14.8	50.51	14.66	9.22	8.38	76.12
催化剂实 施例 5	2.42	14.65	50.62	14.71	9.3	8.3	75.99
催化剂实 施例 6	2.29	13.38	46.85	17.28	12.07	8.13	70.65
催化剂对 比例 1	2.17	12.54	44.26	18.1	15.42	7.51	66.48
催化剂对 比例 2	2.38	13.8	48.41	15.34	11.7	8.37	72.96
催化剂对 比例 3	2.45	14.07	49.07	14.55	11.43	8.43	74.02
催化剂对 比例 4	2.3	13.87	47.59	16.61	11.52	8.11	71.87
催化剂对 比例 5	2.52	14.77	50.24	14.38	9.54	8.55	76.08

第三组

催化剂实施例 1

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 40 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 18 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 12 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 10 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C1。

催化剂实施例 2

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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 39 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 15 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C2。

催化剂实施例 3

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 42 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 10 重量份的分子筛 YY-C 和以干基计 20 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重

量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C3。

催化剂实施例 4

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 36 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 21 重量份的分子筛 YY-D 和以干基计 5 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 6 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C4。

催化剂实施例 5

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 41 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 18 重量份的分子筛 YY-E 和以干基计 9 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 5 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C5。

催化剂实施例 6

将以干基计的 17 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸

与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 43 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 16 重量份的分子筛 YY-F 和以干基计 12 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 4 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C6。

10 催化剂对比例 1

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 40 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 18 重量份的分子筛 DB-1 和以干基计 12 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 10 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-1。

催化剂对比例 2

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 36 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 21 重量份的分子筛 DB-2 和以干基计 5 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 6 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比

=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃ 下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-2。

催化剂对比例 3

5 将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃ 酸化 1 小时，分别加入以干基计的 41 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 18 重量份的分子筛 DB-3
10 和以干基计 9 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 5 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃ 下焙烧 1 小时，再在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催
15 化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃ 下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-3。

催化剂对比例 4

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸
20 与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃ 酸化 1 小时，分别加入以干基计的 38 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 20 重量份的分子筛 DB-4 和以干基计 12 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 3 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的
25 浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃ 下焙烧 1 小时，再在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃ 下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-4。

30 催化剂对比例 5

将以干基计的 22 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸

与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 34 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 23 重量份的分子筛 DB-5 和以干基计 5 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 6 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-5。

催化剂参考例 1

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, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 39 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 0 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 30 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 R1。

催化剂参考例 2

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, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 39 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 30 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 0 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,

再在 60℃ 下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 微球催化剂: H_2O 重量比 = 0.05:1:10) 至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比 = 1:10, 过滤后于 110℃ 下烘干, 得到催化裂化催化剂 R2。

5 分别将上述制备的催化裂化催化剂 R1-R2, C1-C6 和 DC1-DC5, 在 800℃、100% 水蒸汽的条件下老化 12 小时, 之后填装在固定流化床 FFB 装置(由中国石化石油化工科学研究院大地公司制造)中评价催化裂化催化剂的反应性能, 催化剂的填装量为 150g。然后, 在反应温度为 520℃、重时空速为 16h⁻¹、剂油比(重量)为 6 的条件下, 将表 3-3 所示的原料油, 注入所述固定流化床 FFB 装置中进行催化裂化反应。分析反应产物的组成,
10 并根据公式计算出转化率, 催化剂的催化裂化反应性能结果如下表 4-3 所示:

表 3-3

密度(20℃)/(kg/m ³)	917.1
凝点/℃	20
残炭/ 重量%	1.91
四组分组成/ 重量%	
饱和烃	59.6
芳烃	27.3
胶质	13.1
沥青质	<0.1
元素组成/ 重量%	
C	85.96
H	12.37
S	1.0
N	0.35
金属含量/(μg/g)	
Al	4.9
Ca	8.3
Fe	12.3
Na	0.9
Ni	4.7
V	0.4

表 4-3

	干气 (C2-) (重量 %)	液化气 (C3-C4) (重量 %)	汽油 (C5-430°F) (重量%)	柴油 (430°F-650°F) (重量%)	重油 (650°F+) (重量%)	焦炭 (重量 %)	430°F 转化率 (重量 %)
催化剂实 施例 1	1.72	14.69	49.5	15.69	10.92	7.48	73.39
催化剂实 施例 2	1.66	14.48	48.74	15.73	11.99	7.4	72.28
催化剂实 施例 3	1.76	15.07	50.4	15.1	9.99	7.68	74.91
催化剂实 施例 4	1.75	15.45	50.56	14.7	9.87	7.67	75.43
催化剂实 施例 5	1.71	15.01	50.75	14.86	10.02	7.65	75.12
催化剂实 施例 6	1.72	15.09	50.73	14.9	9.85	7.71	75.25
催化剂对 比例 1	1.66	14.76	45.94	16.65	13.74	7.25	69.61
催化剂对 比例 2	1.8	15.32	46.03	16.18	13.24	7.43	70.58
催化剂对 比例 3	1.74	14.77	48.61	15.2	12.17	7.51	72.63
催化剂对 比例 4	1.75	14.73	48.9	15.67	11.39	7.56	72.94
催化剂对 比例 5	1.84	15.65	49.2	14.9	10.61	7.8	74.49
催化剂参 考例 1	1.71	14.05	46.42	16.91	13.77	7.14	69.32
催化剂参 考例 2	1.8	14.76	48.32	15.91	11.56	7.65	72.53

第四组

催化剂实施例 1

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 7 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 18 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 17 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%,最后用去离子水淋洗,微球催化剂: H_2O 重量比=1:10,过滤后于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C1。

催化剂实施例 2

将以干基计的 16 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 39 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 25 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 8 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时,再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%,最后用去离子水淋洗,微球催化剂: H_2O 重量比=1:10,过滤后于 110℃下烘干,得到催化裂化催化剂 C2。

催化剂实施例 3

将以干基计的 17 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的 38 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 20 重量份的分子筛 YY-C 和以干基计 10 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 7 重量份的

DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C3。

催化剂实施例 4

将以干基计的 24 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 29 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 17 重量份的分子筛 YY-D 和以干基计 15 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 5 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C4。

催化剂实施例 5

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 34 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 重量份的分子筛 YY-E 和以干基计 21 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C5。

催化剂实施例 6

将以干基计的 15 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸

与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 44 重量份高岭土的浆液、以干基计的 6 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 22 重量份的分子筛 YY-F 和以干基计 9 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 4 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C6。

10 催化剂对比例 1

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 35 重量份高岭土的浆液、以干基计的 7 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 20 重量份的分子筛 DB-1 和以干基计 17 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-1。

催化剂对比例 2

将以干基计的 24 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 28 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 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 18 重量份的分子筛 DB-2 和以干基计 15 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 5 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量

比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-2。

催化剂对比例 3

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 33 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 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 16 重量份的分子筛 DB-3 和以干基计 21 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-3。

催化剂对比例 4

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 35 重量份高岭土的浆液、以干基计的 7 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 20 重量份的分子筛 DB-4 和以干基计 17 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-4。

催化剂对比例 5

将以干基计的 17 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 37 重量份高岭土的浆液、以干基计的 8 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 21 重量份的分子筛 DB-5 和以干基计 10 重量份的含镁的超稳 Y 型分子筛以及以干基计 7 重量份的

DASY2.0 分子筛混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 DC-5。

分别将上述制备的催化裂化催化剂 C1-C6 和 DC1-DC5, 在 800℃、100%水蒸汽的条件下老化 17 小时, 之后填装在固定流化床 FFB 装置(由中国石化石油化工科学研究院大地公司制造)中评价催化裂化催化剂的反应性能, 催化剂的填装量为 150g。然后, 在反应温度为 500℃、重时空速为 16h⁻¹、剂油比(重量)为 5 的条件下, 将表 3-4 所示的原料油, 注入所述固定流化床 FFB 装置中进行催化裂化反应。分析反应产物的组成, 并根据公式计算出转化率, 结果如下表 4-4 所示:

表 3-4

密度(20℃)/(kg/m ³)	917.1
凝点/℃	20
残炭/重量%	1.91
四组分组成/重量%	
饱和烃	59.6
芳烃	27.3
胶质	13.1
沥青质	<0.1
元素组成/重量%	
C	85.96
H	12.37
S	1.0
N	0.35
金属含量/(μg/g)	
Al	4.9
Ca	8.3
Fe	12.3
Na	0.9
Ni	4.7
V	0.4

表 4-4

	干气 (C2-) (重量 %)	液化气 (C3-C4) (重量 %)	汽油 (C5-430°F) (重量%)	柴油 (430°F-650°F) (重量%)	重油 (650°F+) (重量%)	焦炭 (重量 %)	430°F 转化率 (重量 %)
催化剂实 施例 1	1.25	12.23	43.58	20.07	17.21	5.66	62.72
催化剂实 施例 2	1.24	12.17	43.46	19.99	17.5	5.64	62.51
催化剂实 施例 3	1.31	12.38	43.49	19.92	17.17	5.73	62.91
催化剂实 施例 4	1.26	12.38	43.75	19.87	17.02	5.72	63.18
催化剂实 施例 5	1.32	12.68	44.54	19.64	16.03	5.79	64.33
催化剂实 施例 6	1.33	12.55	44.09	19.52	16.67	5.84	63.81
催化剂对 比例 1	1.29	12.16	42.91	19.74	18.13	5.77	62.13
催化剂对 比例 2	1.31	12.37	43.54	19.51	17.46	5.81	63.03
催化剂对 比例 3	1.34	12.57	44.07	19.48	16.66	5.88	63.86
催化剂对 比例 4	1.33	12.2	42.93	19.63	18.12	5.79	62.25
催化剂对 比例 5	1.32	12.31	43.41	19.46	17.77	5.73	62.77

第五组

催化剂实施例 1

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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 27 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 23 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 4 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C1。

15 催化剂实施例 2

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 34 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶以及以干基计的 3 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 28 重量份的分子筛 YY-A 和以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 5 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C2。

催化剂实施例 3

将以干基计的 18 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 33 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶

胶以及以干基计的 4 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 27 重量份的分子筛 YY-C 和以干基计 2 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 6 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催
5 化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C3。

催化剂实施例 4

10 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, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 3 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后
15 再向其中加入以干基计的 24 重量份的分子筛 YY-D 和以干基计 3 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25
20 重量%, 最后用去离子水淋洗, 微球催化剂: H_2O 重量比=1:10, 过滤后于 110℃下烘干, 得到催化裂化催化剂 C4。

催化剂实施例 5

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸
25 与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶以及以干基计的 5 重量份的介孔硅铝材料的浆液, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中加入以干基计的 22 重量份的分子筛 YY-E 和以干基计 8 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 5 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混
30 合浆液, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时, 再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25

重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂:H₂O 重量比=1:10，过滤后于110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C5。

催化剂实施例 6

将以干基计的 16 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 38 重量份高岭土的浆液、以干基计的 7 重量份的铝溶胶以及以干基计的 4 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 20 重量份的分子筛 YY-F 和以干基计 5 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 10 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂:H₂O 重量比=1:10，过滤后于110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 C6。

催化剂对比例 1

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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 27 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 23 重量份的分子筛 DB-1 和以干基计 4 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂:H₂O 重量比=1:10，过滤后于110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-1。

催化剂对比例 2

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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分

别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 3 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 24 重量份的分子筛 DB-2 和以干基计 3 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-2。

10 催化剂对比例 3

将以干基计的 19 重量份的拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 32 重量份高岭土的浆液、以干基计的 9 重量份的铝溶胶以及以干基计的 5 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 22 重量份的分子筛 DB-3 和以干基计 8 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 5 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:微球催化剂: H_2O 重量比=0.05:1:10)至 Na_2O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂: H_2O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-3。

催化剂对比例 4

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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 25 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 8 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后再向其中加入以干基计的 25 重量份的分子筛 DB-4 和以干基计 4 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂:H₂O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-4。

催化剂对比例 5

- 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，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的 30 重量份高岭土的浆液、以干基计的 10 重量份的铝溶胶以及以干基计的 3 重量份的介孔硅铝材料的浆液，搅拌 20 分钟，之后
- 10 再向其中加入以干基计的 26 重量份的分子筛 DB-5 和以干基计 3 重量份的 DASY2.0 分子筛以及以干基计 8 重量份的具有 MFI 结构的分子筛的混合浆液，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500℃下焙烧 1 小时，再在 60℃下用(NH₄)₂SO₄洗涤((NH₄)₂SO₄:微球催化剂:H₂O 重量比=0.05:1:10)至 Na₂O 含量小于 0.25
- 15 重量%，最后用去离子水淋洗，微球催化剂:H₂O 重量比=1:10，过滤后于 110℃下烘干，得到催化裂化催化剂 DC-5。

- 分别将上述制备的催化裂化催化剂 C1-C6 和 DC1-DC5，在 800℃、100%水蒸汽的条件下老化 17 小时，之后填装在固定流化床 FFB 装置(由中国石化石油化工科学研究院大地公司制造)中评价催化裂化催化剂的反应性能，催化剂的填装量为 150g。然后，在反应温度为 510℃、重时空速为 12h-1、剂油比(重量)为 6 的条件下，将表 3-5 所示的原料油，注入所述
- 20 固定流化床 FFB 装置中进行催化裂化反应。分析反应产物的组成，并根据公式计算出转化率，结果如下表 4-5 所示：

表 3-5

密度(20℃)/(kg/m ³)	914.8
粘度(80℃)	20.37
残炭/ 重量%	5.74
四组分组成/重量 %	
饱和烃	58.0
芳烃	22.7
胶质	16.1
沥青质	3.2
元素组成/ 重量%	
C	86.84
H	12.36
S	0.16
N	0.22
金属含量/(μg/g)	
Fe	2.7
Ni	8.6
Cu	0.2
V	0.4
Na	2.2
Ca	1.3

表 4-5

	干气 (C2-) (重量 %)	液化气 (C3-C4) (重量 %)	汽油 (C5-430°F) (重量%)	柴油 (430°F-650°F) (重量%)	重油 (650°F+) (重量%)	焦炭 (重量 %)	430°F 转化率 (重量 %)
催化剂实 施例 1	2.34	28.32	31.51	17.39	10.3	10.14	72.31
催化剂实 施例 2	2.35	27.98	32.14	17.01	10.24	10.28	72.75
催化剂实 施例 3	2.44	28.66	32.91	16.07	9.31	10.61	74.62
催化剂实 施例 4	2.44	29.35	32.66	15.67	9.26	10.62	75.07
催化剂实 施例 5	2.49	29.96	33.63	14.65	8.43	10.84	76.92
催化剂实 施例 6	2.6	29.65	33.16	15.09	8.63	10.87	76.28
催化剂对 比例 1	2.3	26.8	30.81	18.87	11.24	9.98	69.89
催化剂对 比例 2	2.56	28.1	32.42	16.53	9.73	10.66	73.74
催化剂对 比例 3	2.62	29.01	33.42	15.1	8.84	11.01	76.06
催化剂对 比例 4	2.38	27.62	31.62	17.65	10.52	10.21	71.83
催化剂对 比例 5	2.44	28.5	33.1	15.79	9.54	10.63	74.67

权 利 要 求 书

1. 一种催化裂化催化剂，该催化裂化催化剂具有裂化活性组元、任
选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂，其中，所述裂化活性组元包括或基本
5 上由以下组成或由以下组成：含稀土的 Y 型分子筛，任选的其它 Y 型分
子筛，和任选的具有 MFI 结构的分子筛，

所述含稀土的 Y 型分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，
如 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，如 2.450-2.470nm，结晶度为
35-65%，如 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱
10 图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与分子筛
中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48，优选大于 55。

2. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂，其中所述含稀土的 Y 型分子
筛在经过 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，
优选 45%。

15 3. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂，其中

所述的介孔硅铝材料具有拟薄水铝石的物相结构，以氧化物重量计的
无水化学表达式为： $(0\sim0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(40\sim90)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\sim60)\text{SiO}_2$ ，其平均孔径
为 5~25nm，最可几孔径为 5~15nm，比表面积为 200~400m²/g，孔容为
0.5~2.0ml/g；

20 所述的粘土选自高岭土、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多种；

所述的粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种。

4. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂，其中每 100 重量份的催化裂
化催化剂，所述催化裂化催化剂含有 10-60 重量份裂化活性组元、10-70
25 重量份粘土，10-60 重量份粘结剂，0-20 重量份的介孔硅铝材料。

5. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂，其中所述其它 Y 型分子筛选
自：含稀土的 DASY 分子筛，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超
稳 Y 型分子筛。

6. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂，其中所述裂化活性组元包括
30 或基本上由以下组成或由以下组成：

含稀土的 Y 型分子筛，

任选地，

含稀土的 DASY 分子筛, 和

任选地, 含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

7. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂, 其中每 100 重量份的催化裂化催化剂, 所述催化裂化催化剂包含 10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛, 0-15 重量份的含稀土的 DASY 分子筛, 和 0-25 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

8. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂, 其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的, 包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2) 对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3) 然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后, 再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4) 对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

9. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂, 其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的, 包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2) 使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后, 进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3) 然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后, 进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

10. 按照权利要求 1 的催化裂化催化剂, 其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过下述方法制备的, 包括以下步骤:

5 (1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后, 进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

10 (3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理, 过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗, 干燥, 进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

15 11. 按照权利要求 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

12. 按照权利要求 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中在步骤(1)中,

20 稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、优选 0.07-0.12, 铵盐(以氯化铵计)与稀土溶液(以氧化稀土计)的重量比例为 0-10, 优选 0-5, 例如 0.2-3, 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物, pH 被调节为 3.0-5.0, 水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15, 所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时, 例如 0.5-1.5 小时。

25 13. 按照权利要求 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中在步骤(2)中,

所说的第一次焙烧处理, 是在 500-650°C, 例如 530-630°C, 如 550-620°C, 0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。

30 14. 按照权利要求 8-10 中任一项的催化裂化催化剂, 其中在步骤(3)中,

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说, 接触处

理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时，例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例，按分子筛(干基):铵盐:水的重量比计，为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(8-15)；随后添加的稀土溶液的量是这样的，使得稀土溶液中的
5 稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2，例如，0.02-0.12；所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物；

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说，接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时，例如 0.3-3.0 小时、
10 0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例，按分子筛(干基):酸:水的重量比计，为 1:(0.03-0.2):(5-30)、优选 1:(0.05-0.1):(8-15)；随后添加的稀土溶液的量是这样的，使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2，例如，0.02-0.12；所说的酸可以为无机酸或者有机酸，无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物，
15 有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物；优选有机酸如草酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸；

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理来说，接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时，
20 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例，按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计，为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15)；所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

25 15. 按照权利要求 14 的催化裂化催化剂，其中在步骤(3)中所述的接触处理后，通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9，更优选 7.5-8.2。

16. 按照权利要求 15 的催化裂化催化剂，其中所说的碱性液体可以选自氨水、水玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

30 17. 按照权利要求 8-10 中任一项的催化裂化催化剂，其中在步骤(4)中，所说的第二次焙烧处理，是在 500-650°C、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。

18. 一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：制备包括裂化活性组元、任选的介孔硅铝材料、粘土和粘结剂的浆液；将所制备的浆液喷雾干燥，

其中，所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：含
5 稀土的 Y 型分子筛，任选的其它 Y 型分子筛，和任选的具有 MFI 结构的分子筛，所述含稀土的 Y 型分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，如 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，如 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，如 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与
10 分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48，优选大于 55。

19. 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中

所述的介孔硅铝材料具有拟薄水铝石的物相结构，以氧化物重量计的
无水化学表达式为： $(0\sim0.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(40\sim90)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\sim60)\text{SiO}_2$ ，其平均孔径
15 为 5~25nm，最可几孔径为 5~15nm，比表面积为 200~400m²/g，孔容为 0.5~2.0ml/g；

所述的粘土选自高岭土、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多种；

所述的粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种。

20. 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，以干基计，使用 10-60 重量份裂化活性组元、10-70 重量份粘土，10-60 重量份粘结剂，0-20 重量份的介孔硅铝材料来制备浆液。

21. 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述其它 Y
25 型分子筛选自：含稀土的 DASY 分子筛，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛和含镁的超稳 Y 型分子筛。

22. 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述裂化活性组元包括或基本上由以下组成或由以下组成：

含稀土的 Y 型分子筛，

30 任选地，

含稀土的 DASY 分子筛，和

任选地，含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和

具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种。

23 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中每 100 重量份的催化裂化催化剂，以干基计，使用 10-40 重量份的含稀土的 Y 型分子筛，0-15 重量份的含稀土的 DASY 分子筛，和 0-25 重量份的含稀土的气相超稳 Y 型分子筛、含镁的超稳 Y 型分子筛和具有 MFI 结构的分子筛中的仅仅一种来制备浆液。

24. 按照权利要求 18 的制备催化裂化催化剂的方法，其中所述含稀土的 Y 型分子筛是通过权利要求 8-17 中所述的步骤制备的。