一种重油催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高重油转化能力的重油催化裂化催化剂及其制备方法，更具体地，是一种适用于掺炼渣油催化裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

催化裂化装置作为原油重要的二次加工手段，其综合产品分布决定着炼厂的经济效益。近年随着原料油重质化、劣质化趋势的加剧，要求 FCC 催化剂具有更强的重油转化能力和高价值产品选择性。Y 型分子筛作为重油裂化催化剂裂化活性的主要提供者，其活性稳定性优劣和裂化活性高低是决定 FCC 催化剂重油转化能力的关键因素。

因此围绕如何提高 Y 型分子筛的裂化活性和活性稳定性，国内外相关研究机构进行了大量的研究工作。目前较为一致的观点是在分子筛稀土改性过程中使稀土离子尽可能更多的定位方钠石笼，从而抑制水汽老化过程中分子筛骨架脱铝，提高分子筛骨架结构稳定性和活性稳定性。专利 ZL200410058089.3 介绍了一种稀土改性 Y 型分子筛制备方法，该方法是在稀土交换反应结束后采用碱液将体系 pH 值调至 8～11，之后再进行常规后续处理过程，按照该方法制备的分子筛稀土离子全部定位于小笼（方钠石笼）；在 ZL200410058090.6 中介绍了专利 ZL200410058089.3 中分子筛的反应性能，该专利中催化剂反应结果表明，稀土离子定位于方钠石笼提高了分子筛结构稳定性和活性稳定性，表现在催化剂重油转化能力得到明显改善，但是该催化剂焦炭选择性较差。

中国专利 ZL97122039.5 中介绍了一种超稳 Y 沸石的制备方法，该方法包括将一种 Y 型沸石，与一种酸溶液和一种含铵离子的溶液接触，并进行高温水蒸汽处理，所述酸的用量为每摩尔骨架铝 1.5～6 摩尔氢离子、酸溶液浓度 0.1～5 当量/升，Y 型沸石与酸溶液接触的温度为 5～100℃，接触时间 0.5～72 小时，Y 型沸石与铵离子的重量比为 2～20。该专利涉及的改性方法中需加入含铵离子溶液，其目的是降低分子筛中的氧化钠含量或是减少焙烧过程中酸性气体对分子筛结构的破坏，采用该分子筛制备的 FCC 催化剂具有重油转化能力强、轻质油收率高的特点；但是该分子筛改性技术存在以下技术缺陷：1）制备过程加入大量的铵离子，含铵离子最终进入大气或是污水中，增加氨氮污染和治污成本；2）该专利方法不能有效解决分子筛颗粒团聚问题，颗粒团聚降低了分子筛的比表面和孔体积，增加了分子筛交换过程的孔道阻力，使改性元素难以准确定位、定量于分子筛笼内；3）同时该专利还提及 Y 型沸石与含铵离子溶液接触的同时或是之后，还可以采用离子交换的方式引入稀土离子，在该交换过程中，铵离子与稀土离子存在竞争反应，铵离子会优

先占据稀土离子位置，增加了稀土离子交换进入分子筛笼内的阻力，同时降低了稀土离子的利用率。

中国专利 ZL02103909.7 中介绍了一种含稀土超稳 Y 分子筛制备方法，该方法是将 NaY 分子筛经一次交换一次焙烧后制得，其特征在于将 NaY 分子筛置于铵离子溶液中，于 25～100℃进行化学脱铝处理，化学脱铝络合剂中含有草酸和/或草酸盐，处理时间 0.5～5 小时，然后加入稀土溶液，搅拌，使生成包含草酸稀土的稀土沉淀物，经过滤、水洗成为滤饼，再进行水热处理，制得分子筛产品。该方法制备的分子筛虽具有一定的抗钒污染能力，但是其活性稳定性和裂化活性较低，不能满足原料油重质化、劣质化的发展趋势。这主要是与分子筛改性过程中的稀土离子在分子筛超笼和方钠石笼的位置分布有关。该方法明确了稀土离子是以两种形态存在于分子筛体系中，即部分稀土以离子形态进入方钠石笼，另一部分稀土离子是以氧化稀土（其前身物为草酸稀土，后续焙烧转化为氧化稀土）独立相分散于分子筛表面，这降低了稀土离子对分子筛结构的稳定支撑作用；同时该方法中也存在大量的氨氮污染问题，所加的草酸和或草酸盐的对环境和人体毒害较大。

CN200410029875.0 中公开了一种稀土超稳 Y 型沸石的制备方法，其特征在于该方法包括用稀土盐和柠檬酸组成的混合溶液或者无机铵盐、稀土盐和柠檬酸组成的混合溶液处理沸石的步骤。该方法可简化工艺，所制备的沸石作为裂化催化剂的活性组元，具有降低催化裂化汽油产物烯烃含量和明显增加催化裂化轻质油产物收率的优点，但是该方法并未对分子筛稀土离子定位进行说明。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新型重油高效转化催化裂化催化剂及其制备方法，该催化剂特点是重油转化能力强，焦炭选择性适中，目的产品收率高。

本发明提供一种新型重油高效转化催化裂化催化剂，其特征在于催化剂组成中含有 2～50 重量%的超稳稀土 Y 型分子筛、0.5～30 重量%的一种或几种其它分子筛、0.5～70 重量%的粘土、1.0～65 重量%的耐高温无机氧化物和 0.01～12.5%重量的氧化稀土，其中超稳稀土 Y 型分子筛是指超稳稀土 Y 型分子筛中含氧化稀土 0.5～25 重%，氧化钠不大于 1.2 重%，结晶度 40～75%，晶胞参数 2.449nm～2.472nm，超稳稀土 Y 型分子筛的制备过程包含了稀土交换、分散预交换，其中稀土交换、分散预交换的先后次序不限，稀土交换与分散预交换是连续进行，之间没有焙烧过程；分散预交换是指将分子筛浆液浓度调为固含量为 80～400g/L，加入 0.2 重量%～7 重量%的分散剂进行分散预交换，交换温度为 0～100℃，交换时间为 0.1～1.5 小时；分散预交换过程所述分散剂选自田菁粉、硼酸、

尿素、乙醇、聚丙烯酰胺、乙酸、草酸、已二酸、甲酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、水杨酸、酒石酸、苯甲酸、淀粉中的一种或一种以上；稀土交换、分散预交换中没有使用铵盐。

本发明还提供了一种该重油催化裂化催化剂的制备方法是：

(1) 制备超稳稀土 Y 型分子筛：以 NaY 分子筛（最好硅铝比大于 4.0，结晶度大于 70%）为原料，经过稀土交换、分散预交换后，分子筛浆液再经过滤、水洗和第一次焙烧，获得“一交一焙”稀土钠 Y 分子筛，其中稀土交换、分散预交换的先后次序不限；再将“一交一焙”稀土钠 Y 分子筛经过铵盐交换降钠、第二次焙烧，从而获得超稳稀土 Y 型分子筛。

(2) 重油催化剂制备：将超稳稀土 Y 型上述分子筛组分、粘土和耐高温无机氧化物的前驱物进行混合均质，进行喷雾成型、焙烧和水洗，获得催化剂成品。

该发明中所述的重油催化裂化催化剂制备过程的步骤（1）中，即获得超稳稀土 Y 型分子筛时，NaY 分子筛稀土交换和分散预交换之间，分子筛浆液可以不经洗涤、过滤，也可以进行洗涤、过滤。稀土交换时，其 RE_2O_3/Y 沸石（质量）最好为 0.005～0.25，最佳是 0.01～0.20；交换温度为 0～100℃，最佳为 60～95℃；交换 pH 值为 2.5～6.0，最佳是 3.5～5.5，交换时间为 0.1～2 小时，最佳为 0.3～1.5 小时；分散预交换时，分散剂加入量为 0.2 重量%～7 重量%，最佳为 0.2 重量%～5 重量%；交换温度为 0～100℃，最佳为 60～95℃；交换时间为 0.1～1.5 小时。改性后的分子筛浆液经过滤、水洗获得滤饼，将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后焙烧，焙烧条件可使用通用条件，如在 350℃～700℃、0～100%水汽焙烧 0.3～3.5 小时，最好是在 450℃～650℃、15～100%水汽焙烧 0.5～2.5 小时，即得“一交一焙”超稳稀土钠 Y 分子筛。“一交一焙”超稳稀土钠 Y 分子筛再经过第二次交换和第二次焙烧即获得本发明中所述的超稳稀土 Y 型分子筛，其中第二次交换、第二次焙烧是该行业内所熟悉的铵盐交换降钠和超稳化过程，本发明对对此没有限制。

本发明中所述的超稳稀土 Y 型分子筛“一交一焙”过程中，稀土交换和分散预交换的交换过程可以采用罐式交换、带式交换和/或滤饼交换；在进行稀土交换时，可以按以下方式进行，即在稀土总量不变的前提下，可以将稀土化合物溶液分为若干份，进行罐式交换、带式交换和/或滤饼交换，即多次交换。同样，在分散预交换过程时，可以在分散剂总量不变的前提下，可以将分散剂分为若干份，进行罐式交换、带式交换和/或滤饼交换；稀土交换和分散预交换为多次交换时，两类交换可交叉进行。

本发明所述的稀土化合物为氯化稀土或硝酸稀土或硫酸稀土，最好是氯化稀土或硝酸

稀土。

本发明所述的稀土可以是富镧或富铈稀土，也可以是纯镧或纯铈。

本发明所述的分散预交换过程中所述分散剂选自田菁粉、硼酸、尿素、乙醇、聚丙烯酰胺、乙酸、草酸、已二酸、甲酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、水杨酸、酒石酸、苯甲酸、淀粉中的一种或一种以上，最好是两种或两种以上。

本发明所述的催化剂组成中的其它分子筛为一种或一种以上选自 Y 型沸石、L 沸石、ZSM-5 沸石、β沸石、磷酸铝沸石、Ω沸石，优选 Y 型沸石、ZSM-5 沸石、β沸石，或经过常规物理或化学改性的上述沸石，包括 HY、USY、REY、REHY、REUSY、H-ZSM-5、Hβ。

本发明所述的粘土为一种或一种以上选自高岭土、埃洛石、蒙脱土、海泡石、珍珠岩等；所说的耐高温无机氧化物为一种或一种以上选自 Al_2O_3、SiO_2、SiO_2-Al_2O_3、$AlPO_4$，其前驱物包括硅铝凝胶、硅溶胶、铝溶胶、硅铝复合溶胶、拟薄水铝石。

本发明所述的喷雾条件为常规的制备裂化催化剂的操作条件，本发明不做任何限制；后处理过程与现有技术相同，包含催化剂焙烧、水洗、干燥等，其中焙烧最好是喷雾微球样品在 200℃~700℃下焙烧，优选 300℃~650℃，时间 0.05~4 小时，优选 0.1~3.5 小时；水洗条件最好为：水/催化剂重量为 0.5～35，水洗温度为 20℃～100℃，时间为 0.1～0.3 小时。

具体实施方式

实例中所用原料规格

1. NaY 分子筛：NaY-1（硅铝比 4.8，结晶度 92%），NaY-2（硅铝比 4.1，结晶度 83%），兰州石化公司催化剂厂生产。
2. 超稳一交一焙分子筛样品：结晶度 60%，氧化钠 4.3m%，兰州石化公司催化剂厂生产。
3. 稀土溶液：氯化稀土（氧化稀土 277.5 克/升），硝酸稀土（氧化稀土 252 克/升），均为工业品，采自兰州石化公司催化剂厂。
4. 田菁粉、硼酸、尿素、乙醇、聚丙烯酰胺、草酸、已二酸、乙酸、甲酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、水杨酸、酒石酸、淀粉均为化学纯；氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、草酸铵，均为工业品。
5. 拟薄水铝石（灼减 36.2%）、高岭土（灼减 16.4%）、埃洛石（灼减 21.4%）、蒙脱土（灼减 15.8%）、珍珠岩（灼减 17.6%），固体；铝溶胶，含氧化铝 23.0 重%；硅溶胶，含氧化硅 24.5 重%，均为工业合格品。

6. REY、REHY、USY、REUSY 分子筛，均为合格工业品，兰州石化公司催化剂厂生产；β沸石，工业合格品，抚顺石化公司生产；H-ZSM-5，工业合格品，上海复旦大学生产。

实施例 1

在带有加热套的反应釜中，依次加入 3000gNaY-1 分子筛（干基）和一定量的去离子水，调配成固含量为 220g/L 的浆液，加入 82g 硼酸和 105 克田菁粉，然后升温至 85℃，在搅拌下交换反应 0.5 小时，之后过滤、洗涤，将所得滤饼放置反应釜中，之后再加入 1.67 升的氯化稀土，调节体系 pH=4.0，升温至 80℃，交换反应 0.3 小时，将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后在 70%水汽和 670℃下焙烧 1.0 小时，制得"一交一焙"稀土钠 Y。在带有加热套的反应釜中，加入"一交一焙"超稳稀土钠 Y 分子筛 500 克（干基）和一定量的去离子水，制成固含量为 120g/L 的浆液，加入 120g 硫酸铵，调节体系 pH=4.2，升温到 90℃，交换 0.8 小时，然后过滤、洗涤，滤饼在 80%水汽和 560℃下焙烧 2.5 小时，制得本发明所述的稀土超稳 Y 分子筛活性组分，记做改性分子筛 A-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 4.381 升水、1062 克高岭土、986 克氧化铝以及 63.5 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 448 克改性分子筛 A-1、63 克 H-ZSM-5、755 克 REUSY，混合均匀后缓慢加入 1500 克铝溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 400℃焙烧 0.5 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 15 千克去离子水在 60℃洗涤 15 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 A。

实施例 2

在带有加热套的反应釜中，依次加入 3000gNaY-1 分子筛（干基）和一定量的去离子水，调配成固含量为 360g/L 的浆液，加入 0.82 升的硝酸稀土，调节体系 pH=3.3，升温至 80℃，交换反应 1.5 小时，之后过滤、洗涤，将所得滤饼放置反应釜中，再加入 202g 聚丙烯酰胺和 30g 的水杨酸，然后升温至 78℃进行分散交换，在搅拌下交换反应 0.5 小时，将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后在 30%水汽和 630℃下焙烧 1.8 小时，制得"一交一焙"稀土钠 Y。在带有加热套的反应釜中，加入"一交一焙"超稳稀土钠 Y 分子筛 500 克（干基）和去离子水，制成固含量为 370g/L 的浆液，加入 200g 硫酸铵，调节体系 pH=3.6，升温到 90℃，交换 1.2 小时，然后过滤、洗涤，滤饼在 20%水汽和 600℃下焙烧 0.5 小时，制得本发明所述的稀土超稳 Y 分子筛活性组分，记做改性分子筛 B-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 4.620 升水、1024 克高岭土、971 克拟薄水铝石以及 90.8 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 338 克改性分子筛 B-1、129 克β

沸石、806 克 REHY，混合均匀后缓慢加入 1304 克铝溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 400℃焙烧 1.0 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 20 千克去离子水搅拌均匀，在 35℃洗涤 40 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 B。

实施例 3

在带有加热套的反应釜中，依次加入 3000gNaY-1 分子筛（干基）和去离子水，调配成固含量为 150g/L 的浆液，加入 43g 盐酸，在 85℃下反应 1 小时，之后再加入 1.68 升的氯化稀土，调节体系 pH=3.7，升温至 90℃，交换反应 1 小时，之后再将分子筛浆液过滤，进行分散剂带式交换，带式交换条件为：将 35g 草酸配置为 pH 值=3.4 的溶液，并升温至 85℃，带式滤机真空度为 0.04；之后将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后在 10%水汽和 510℃下焙烧 2.0 小时，制得“一交一焙”超稳稀土钠 Y。在带有加热套的反应釜中，加入“一交一焙”超稳稀土钠 Y 分子筛 500 克（干基）和去离子水，制成固含量为 145g/L 的浆液，加入 80g 硫酸铵，调节体系 pH=3.5，升温到 90℃，交换 1.2 小时，然后过滤、洗涤，滤饼在 50%水汽和 650℃下焙烧 2 小时，制得本发明所述的稀土超稳 Y 分子筛活性组分，记做改性分子筛 C-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 4.854 升水、1125 克埃洛石、825 克拟薄水铝石以及 51.4 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 406 克改性分子筛 C-1 和 903 克 USY，混合均匀后缓慢加入 1224 克硅溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 600℃焙烧 0.3 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 15 千克去离子水，在 80℃洗涤 30 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 C。

实施例 4

在带有加热套的反应釜中，依次加入 3000gNaY-1 分子筛（干基）和一定量的去离子水，调配成固含量为 320g/L 的浆液，加入 30g 硝酸，然后升温至 85℃，在搅拌下交换反应 0.8 小时，之后再加入 0.95 升的硝酸稀土，调节体系 pH=3.3，升温至 80℃，交换反应 1.8 小时，最后加入 62g 淀粉在 80℃下反应 0.5 小时，反应之后过滤、洗涤，将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后在 60%水汽和 560℃下焙烧 2 小时，制得“一交一焙”稀土钠 Y。在带有加热套的反应釜中，加入“一交一焙”超稳稀土钠 Y 分子筛 500 克（干基）和去离子水，制成固含量为 280g/L 的浆液，加入 130g 硫酸铵，调节体系 pH=4.0，升温到 90℃，交换 0.5 小时，然后过滤、洗涤，滤饼在 60%水汽和 680℃下焙烧 1 小时，制得本发明所述的稀土超稳 Y 分子筛活性组分，记做改性分子筛 D-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 4.577 升水、1055 克高岭土、983 克氧化铝以及 63.5 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 892 克改性分子筛 D-1、63 克 ZSM-5 沸石、118 克 USY 以及 188 克 REY，混合均匀后缓慢加入 1500 克铝溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 400℃焙烧 0.5 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 10 千克去离子水，在 40℃洗涤 20 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 D。

实施例 5

在带有加热套的反应釜中，依次加入 3000gNaY-1 分子筛（干基）和一定量的去离子水，调配成固含量为 350g/L 的浆液，加入 42g 柠檬酸和 28g 田菁粉，然后升温至 82℃，在搅拌下交换反应 1.3 小时，反应结束后加入 0.56 升硝酸稀土，在 85℃下交换反应 0.8 小时，之后将分子筛浆液过滤，进行带式交换，带式交换条件为：将硝酸稀土溶液升温至 88℃，交换 pH 值为 4.7，硝酸稀土加入量为 RE_2O_3/Y 沸石（质量）为 0.04，带式滤机真空度为 0.03；之后将所得滤饼闪蒸干燥使其水分含量在 30%～50%，最后在 80%水汽和 530℃下焙烧 1.5 小时，制得“一交一焙”超稳稀土钠 Y“一交一焙”超稳稀土钠 Y。在带有加热套的反应釜中，加入“一交一焙”超稳稀土钠 Y 分子筛 500 克（干基）和去离子水，制成固含量为 150g/L 的浆液，加入 100g 硫酸铵，调节体系 pH=4.0，升温到 90℃，交换 1 小时，然后过滤、洗涤，滤饼在 60%水汽和 620℃下焙烧 2 小时，制得本发明所述的稀土超稳 Y 分子筛活性组分，记做改性分子筛 E-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 6.5 升水、995 克高岭土、676 克氧化铝以及 130 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 558 克改性分子筛 E-1、19 克 H-ZSM-5、830 克 REUSY，混合均匀后缓慢加入 1359 克铝溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 500℃焙烧 0.6 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 19 千克去离子水，在 80℃洗涤 10 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 E。

对比例 1

制备 REUSY 分子筛的方法与实施例 3 所示方法相似，仅是不加入盐酸和草酸，其他与实施例 3 相同，所得超稳稀土 Y 型分子筛编号为 F-1，所得催化剂编号为 F。

对比例 2

本对比例使用 CN200510114495.1 所述的分子筛制备方法，考察该分子筛反应性能，

催化剂制备工艺同实施例 5。

取 3000g（干基）由兰州石化公司催化剂厂水热法生产的超稳一交一焙分子筛样品（Na2O 含量 1.4 重量%、RE2O3 含量 8.6 重量%、晶胞 2.468nm，相对结晶度 62%），加入到 3 升 2N 草酸水溶液中搅拌使其混合均匀，升温至 90～100℃反应 1 小时后，过滤水洗，将所得滤饼至于 6 升去离子水中，并加入 1.46 升的硝酸稀土溶液，升温至 90～95℃下反应 1 小时，然后过滤水洗，滤饼于 120℃下烘干，即得该对比例分子筛样品，记为 H-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 6.5 升水、995 克高岭土、676 克氧化铝以及 130 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 558 克改性分子筛 H-1、19 克 H-ZSM-5、830 克 REUSY，混合均匀后缓慢加入 1359 克铝溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 500℃焙烧 0.6 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 19 千克去离子水，在 80℃洗涤 10 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 H。

对比例 3

本对比例使用 CN97122039.5 所述的分子筛制备方法，催化剂制备工艺同实施例 3。

在带有加热套的反应釜中，加入去离子水和 3000g（干基）NaY-1 分子筛，调配成固含量为 90g/L 的浆液，搅拌升温至 80℃，加入 59g 的盐酸，恒温 8 小时，加入 1.65 升的氯化稀土溶液和 1200g 固体氯化铵，搅拌 1 小时，过滤水洗至无氯离子被检出，所得湿滤饼（水分含量 47%）于 600℃下焙烧 2 小时，即得该对比例分子筛样品，记为 G-1。

在带有水浴加热的反应釜中，加入 4.854 升水、1125 克埃洛石、825 克拟薄水铝石以及 51.4 毫升盐酸混合均匀，搅拌 1 小时，然后依次加入 406 克改性分子筛 G-1 和 903 克 USY，混合均匀后缓慢加入 1224 克硅溶胶进行成胶，经过喷雾成型，将所得微球在 600℃焙烧 0.3 小时。取焙烧微球 2 千克，加入 15 千克去离子水，在 80℃洗涤 30 分钟，过滤干燥即得本发明制备的裂化催化剂，记做 G。

工业实用性

实例中所用的分析及评价方法。

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：火焰光度法。
5. RE_2O_3 含量：比色法。

6. 微反活性：样品预先在800℃、100%水蒸气条件下处理4小时。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。
7. ACE重油微型反应器：反应温度530℃，剂油比为5，原料油为新疆油掺炼30%的减压渣油。

将本发明实施例及对比例所得超稳稀土Y型分子筛理化性质列于表1。分析结果表明：与对比例相比，新型分子筛具有结构稳定性好、颗粒粒度小的特点。

表1 分子筛理化性质分析

项目	分子筛编号	氧化稀土 m%	氧化钠 m%	晶胞常数 nm	相对结晶度 %	相对结晶度保留率 %	崩塌温度 ℃	粒径分布 μm	
								D(v，0.5)	D(v，0.9)
实施例	A-1	15.45	1.1	2.468	51	68.2	1019	2.86	14.59
	B-1	6.89	0.94	2.462	59	72.1	1022	2.75	13.67
	C-1	15.54	0.92	2.469	51	70.2	1018	2.92	17.26
	D-1	7.98	1.05	2.461	57	70.3	1025	2.92	15.92
	E-1	8.70	0.86	2.461	55	68.8	1017	2.65	13.67
对比例	F-1	6.78	1.1	2.464	52	51.2	998	4.23	33.58
	H-1	8.27	1.60	24.67	54	54.5	1002	4.83	37.42
	G-1	12.86	1.82	24.68	49	56.3	1000	4.85	41.48

实施例1～5和对比例制备的催化剂反应性能评价结果列于表2中。

表2 ACE重油微反评价结果

催化剂编号		A	B	C	D	E	F	H	G
分子筛		A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	H-1	G-1
物料平衡 m%	干气	2.67	2.68	2.67	2.67	2.69	2.81	2.90	2.84
	液化气	22.54	22.40	22.36	22.37	22.64	23.26	23.59	23.22
	汽油	54.15	54.07	54.17	54.18	53.67	52.92	52.84	53.22
	柴油	10.46	10.56	10.54	10.50	10.59	9.82	9.69	9.99
	重油	3.58	3.59	3.61	3.64	3.70	4.31	3.94	4.11

	焦炭	6.60	6.71	6.65	6.64	6.71	6.88	7.05	6.61
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率，m%		85.96	85.86	85.84	85.86	85.71	85.87	86.38	85.90
总液收，m%		87.15	87.03	87.07	87.05	86.89	86.00	86.11	86.44
轻收，m%		64.61	64.63	64.71	64.68	64.25	62.75	62.52	63.21

从 ACE 重油微反评价结果可知，与对比催化剂相比，采用本发明方法制备的催化剂具有优异的重油转化能力和焦炭选择性，总液收和轻质油收率明显高于对比催化剂。表 4 是催化剂 B 提升管评价结果，与对比催化剂 G 相比，本发明催化剂总液收提高 0.97 个百分点，轻质油收率增加 0.77 个百分点，汽油性质相当。

表 4 催化剂提升管评价结果

催化剂		对比催化剂 G	本发明催化剂
物料平衡，ω%	干气（H2-C2）	1.05	1.17
	液化气（C3-C4）	17.95	18.16
	汽油（C5-204℃）	50.20	50.44
	柴油（204℃-350℃）	16.58	17.12
	重油（＞350℃）	6.54	5.55
	焦炭	7.36	7.30
	损失	0.30	0.27
选择性ω%	转化率	76.87	77.33
	轻油收率	66.79	67.56
	总液收	84.74	85.71
汽油组成ω%	正构烷烃	4.48	4.34
	异构烷烃	23.75	24.50
	汽油烯烃	45.05	44.00
	环烷烃	9.97	10.01
	芳烃	16.75	17.15
汽油 MON		83.40	83.42
汽油 RON		93.69	93.82

本发明所述的新型重油催化剂的主活性组分之一是高裂化活性稳定性稀土超稳 Y 型分子筛，该分子筛在稀土改性制备过程中采用分散剂将 NaY 分子筛进行预分散，降低了分子筛颗粒间的团聚度，使分子筛表面更多的与稀土离子接触，降低了稀土离子在交换过程的阻力，使稀土离子更多的交换进入分子筛笼内，并在后续水汽焙烧过程中迁移至方钠石笼，

提高了分子筛的结构稳定性和活性稳定性。稀土离子定位于方钠石笼，超笼和分子筛表面没有稀土离子，降低了该位置的酸性强度和密度，减少了该活性位的生焦机率，较好地解决了催化剂的重油转化能力和焦炭选择性的矛盾。

权 利 要 求 书

1. 一种重油催化裂化催化剂，其特征在于催化剂组成中含有 2～50 重量%的超稳稀土 Y 型分子筛、0.5～30 重量%的一种或几种其它分子筛、0.5～70 重量%的粘土、1.0～65 重量%的耐高温无机氧化物和 0.01～12.5%重量的氧化稀土，其中超稳稀土 Y 型分子筛是指超稳稀土 Y 型分子筛中含氧化稀土 0.5～25 重量%，氧化钠不大于 1.2 重%，结晶度 40～75%，晶胞参数 2.449nm～2.472nm，超稳稀土 Y 型分子筛的制备过程包含了稀土交换、分散预交换，其中稀土交换、分散预交换的先后次序不限，稀土交换与分散预交换是连续进行，之间没有焙烧过程；分散预交换是指将分子筛浆液浓度调为固含量为 80～400g/L，加入 0.2 重量%～7 重量%的分散剂进行分散预交换，交换温度为 0～100℃，交换时间为 0.1～1.5 小时；分散预交换过程所述分散剂选自田菁粉、硼酸、尿素、乙醇、聚丙烯酰胺、乙酸、草酸、已二酸、甲酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、水杨酸、酒石酸、苯甲酸、淀粉中的一种或多种；稀土交换、分散预交换中没有使用铵盐。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于其它分子筛选自 Y 型沸石、L 沸石、ZSM-5 沸石、β沸石、磷酸铝沸石、Ω沸石，或经过改性的上述沸石中的一种或多种。
3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于其它分子筛为 HY、USY、REY、REHY、REUSY、H-ZSM-5、β沸石中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于粘土选自高岭土、埃洛石、蒙脱土、海泡石、珍珠岩中的一种或多种。
5. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于耐高温无机氧化物选自 Al_2O_3、SiO_2、SiO_2-Al_2O_3、$AlPO_4$ 中的一种或多种。
6. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于催化剂的制备过程包括：
   （1） 制备超稳稀土 Y 型分子筛：以 NaY 分子筛为原料，分子筛浆液经过稀土交换、分散预交换后，分子筛浆液再经过滤、水洗和第一次焙烧，获得“一交一焙”稀土钠 Y 分子筛，其中稀土交换、分散预交换的先后次序不限；再将“一交一焙”稀土钠 Y 分子筛经过铵盐交换降钠、第二次焙烧，从而获得超稳稀土 Y 型分子筛；
   （2） 重油催化剂制备：将上述超稳稀土 Y 型分子筛、粘土和耐高温无机氧化物的前驱物进行混合均质，进行喷雾成型、焙烧和水洗，获得催化剂成品。
7. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于稀土交换时，其 RE_2O_3/Y

沸石质量比为 0.005～0.25；交换温度为 0～100℃；交换 pH 值为 2.5～6.0，交换时间为 0.1～2 小时。

8. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于分散预交换时，分散剂加入量为 0.2 重量%～7 重量%；交换温度为 0～100℃；交换时间为 0.1～1.5 小时。
9. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于稀土交换时，其 RE_2O_3/Y 沸石质量比为 0.01～0.20；交换温度为 60～95℃；交换 pH 值为 3.5～5.5，交换时间为 0.3～1.5 小时；分散预交换时，分散剂加入量为 0.2 重量%～5 重量%；交换温度为 60～95℃；交换时间为 0.1～1.5 小时。
10. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于稀土交换和分散预交换之间，分子筛浆液可以不经洗涤、过滤，也可以进行洗涤、过滤。
11. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于稀土交换或分散预交换的交换过程采用罐式交换、带式交换和/或滤饼交换。
12. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于在进行稀土交换时，将稀土化合物溶液分为若干份，进行罐式交换、带式交换和/或滤饼交换，即多次交换。
13. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于在分散预交换过程时，将分散剂分为若干份，进行罐式交换、带式交换和/或滤饼交换，即多次交换。
14. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于稀土交换和分散预交换为多次交换时，两类交换交叉进行。
15. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于分子筛第一次焙烧的焙烧条件为 350℃～700℃、0～100%水汽焙烧 0.3～3.5 小时。
16. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于耐高温无机氧化物的前驱物选自硅铝凝胶、硅溶胶、铝溶胶、硅铝复合溶胶、拟薄水铝石。
17. 根据权利要求 12 所述的催化剂制备方法，其特征在于稀土化合物为氯化稀土或硝酸稀土或硫酸稀土。
18. 根据权利要求 17 所述的催化剂制备方法，本发明所述的稀土为富镧稀土、富铈稀土、纯镧或纯铈。
19. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于步骤（2）中焙烧条件是将喷雾微球在 200℃~700℃下焙烧，时间为 0.05~4 小时。
20. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于步骤（2）中焙烧条件是将喷雾微球在 300℃~650℃下焙烧，时间为 0.1~3.5 小时。

21. 根据权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于步骤（2）中水洗条件为：水/催化剂重量为 0.5～35，水洗温度为 20℃～100℃，时间为 0.1～0.3 小时。