

一种催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种催化裂化催化剂,更进一步说涉及一种低生焦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,在这个过程中通常需要使用具有高裂化活性的催化材料。Y型沸石由于具有优良的择形催化性能和很高的裂化反应活性,被广泛应用于催化裂化反应中。Y型沸石是通过两种技术获得的:一种技术是先采用碱性硅铝凝胶合成,得到Y型沸石,再将Y型沸石与基质混合,喷雾干燥得微球催化剂,所说的碱性硅铝凝胶合成的Y型沸石具有分子筛含量高、硅铝比高的特点,采用不同的改性方法,可具有多种反应特点;另一种技术是原位晶化技术,先形成微球,再在微球上晶化生成分子筛,直接得到既含活性组分——分子筛,又含非分子筛组分的催化剂微球,原位晶化技术合成的催化剂具有抗重金属污染能力强,活性指数高,水热稳定性、结构稳定性好等特点。但现有原位晶化合成的Y型分子筛用于重油转化,焦炭产率比较高。

20 鲍晓军 CN103043680A 以天然高岭土矿物和天然硅藻土矿物提供分子筛合成的全部硅源和铝源,并作为分子筛生长的基质,经原位晶化形成晶体产物。在该复合材料中,NaY分子筛的质量百分含量为25%至50%,且NaY分子筛的硅铝比为3至5.5。

25 郑淑琴(以Si-Al凝胶、高岭土水热晶化合成多级孔孔道催化材料,石油学报(石油加工),V30(1),32—37)报道了以Si-Al凝胶、高岭土水热合成多级孔孔道催化材料,其方法是以水玻璃和偏铝酸钠分别作为硅源和铝源制备Si-Al凝胶,再与高岭土喷成球,再进行合成。

上述公开未涉及如何降低含原位晶化Y型分子筛的催化剂用于重油转化的焦炭选择性。

30 发明内容

本发明要解决的技术问题是针对现有技术中原位晶化Y型分子筛催化

裂化催化剂生焦高的问题，提供一种在具有较高重油转化率情况下生焦少的催化裂化催化剂，其含基于高岭土转晶的分子筛活性组分。

一种催化裂化催化剂，包括：10-70 重量%的裂化活性组元、10-60 重量%的粘结剂和 10-70 重量%的粘土，其中，所述的裂化活性组元包括 5-100 重量%第一 Y 型分子筛和 0-95 重量%的第二分子筛，所述的第一 Y 型分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛是由基于高岭土转晶的分子筛改性而得到的。

所述的基于高岭土转晶的分子筛，以 X 射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为 K_1 ， $K_1=0.76-0.89$ ；以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为 K_2 ， $K_2=0.87-0.93$ ，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。所述的 $K_1=0.80-0.89$ 或所述的 $K_1=0.80-0.85$ 。所述的 $K_2=0.87-0.92$ 或所述的 $K_2=0.88-0.90$ 。

一种优选的实施方式，所述基于高岭土转晶的分子筛的 $K_1=0.77-0.88$ 、 $K_2=0.87-0.91$ 。

一种实施方式，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为 10-20%。

一种实施方式，所述基于高岭土转晶的分子筛以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.2-5.5。

一种优选的实施方式，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土（含稀土的改性 Y 型分子筛也称为含稀土的基于高岭土转晶的分子筛），其稀土含量以 RE_2O_3 计优选为 10 重量%-20 重量%。改性的基于高岭土转晶的分子筛的稀土在该含量范围内，所述的催化裂化催化剂可以具有更高的重油转化活性。

本发明提供一种催化裂化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(S1)制备改性的基于高岭土转晶的分子筛；

(S2)使粘土、包括改性的基于高岭土转晶的分子筛和任选的第二分子筛的裂化活性组元和粘结剂形成浆液；

(S3)将步骤 S2 得到的浆液喷雾干燥。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛为基于高岭土转晶的分子筛（亦称原位晶化合成的分子筛）经过改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法,所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛其制备方法可以通过将基于高岭土转晶的分子筛改性处理得到。所述的基于高岭土转晶的分子筛为一种 Y 型分子筛复合材料,以 X 射线衍射方法测量,所述的基于高岭土转晶的分子筛(或称所述 Y 型分子筛
5 复合材料)峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$,且与峰面积法的结晶度之比为 $K1$, $K1=0.76-0.89$;以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 $5.0-5.5$,且与化学法测定的硅铝比值之比为 $K2$, $K2=0.87-0.90$,所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛为所述基于高岭土转晶的分子筛经过改性处理得到的分子筛材料,所述改性处理使所述基于高岭土转晶的
10 分子筛中氧化钠含量降低到 2 重量%以下,所述的改性处理例如离子交换。

本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛,具有 5-20 微米的类似球体,其中峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$,即 NaY 分子筛的质量百分含量至少在 60%。优选的,峰高法的结晶度大于 75%更优选为 $\geq 80\%$ 。

根据晶体结晶常识,峰高法测定的结晶度与峰面积法测定的结晶度之间的差别,与晶粒的大小有关。本发明所述的 Y 型分子筛复合材料(简称所述的复合材料),设定了晶粒系数 $K1$, $K1=S_{\text{峰高}}/S_{\text{峰面积}}$,即峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度的比值。 $K1$ 值的大小说明晶粒的大小, $K1$ 值大,晶粒粒径大。优选的 $K1$ 为 $0.80-0.89$ 、更优选 $0.80-0.85$ 。

由晶胞常数 a_0 计算的氧化硅与氧化铝的摩尔比值是分子筛的骨架硅铝比,由化学法测定的氧化硅与氧化铝的摩尔比值是复合材料整体硅铝比。本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛,具有以晶胞常数 a_0 计算测定的 $5.0-5.5$ 、
20 优选 $5.2-5.5$ 的骨架硅铝比,而由化学法测定的整体硅铝比为整个材料的宏观硅铝比。骨架硅铝比和整体硅铝比这两个数值与复合材料中分子筛的骨架完整性和纯度有关,本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛是由偏高岭土转晶得到的,其中有一部分的偏高岭土处于向 Y 型分子筛转晶的中间体,因此,
25 设定中间体系数 $K2$,即 $K2=\text{骨架硅铝比}/\text{整体硅铝比}$ 。 $K2$ 值的大小说明复合材料的复合程度, $K2$ 值越小,所含的中间体越多。优选的 $K2$ 为 $0.87-0.92$ 、更优选 $=0.88-0.90$ 。

本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛(也称 Y 型分子筛复合材料),
30 优选的,所述的 $K1=0.77-0.88$ 例如 $K1=0.81-0.88$ 或 $K1=0.86-0.88$ 且 $K2=0.87-0.91$ 。

本发明中，孔直径大于 0.8nm 的孔定义为中大孔。本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛，具有合适的中大孔率，其中大孔率为 10-20%。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，本发明所述的基于高岭土转晶的分子筛为 Y 型分子筛复合材料，其一种制备方法，包括如下步骤：

- 5 (1) 将高岭土在 500-900°C 焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径小于 10 微米的偏高岭土粉末；(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成摩尔配比为 (1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O 的反应原料 A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0；(3) 将反应原料 A 在 88-98°C 搅拌下晶化，在晶化时间达到 1-70h 后补充第二硅源得到反应原料 B，其中，均以氧化硅计、所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1-10 重量%；(4) 将反应原料 B 在 88-98°C 搅拌下晶化并回收产物。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛制备方法中，所述的导向剂可按照常规的方法合成，如按照 USP3574538, USP3639099, USP3671191, USP4166099, EUP0435625 的制
15 备方法合成。导向剂的摩尔组成为：(10-17) SiO₂: (0.7-1.3) Al₂O₃: (11-18) Na₂O: (200-350) H₂O。合成时原料在 4-35°C、优选 4-20°C 下进行老化以得到导向剂。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，所述的第二硅源，钠含量以 Na₂O 计为 0.01 重量
20 %-10 重量%、优选 <1% 重量。从控制成本因素考虑，优选的第二硅源为固体硅胶。所述的固体硅胶计入总合成配比中，采用的固体硅胶可以是不同孔径的固体硅胶。以孔径大小来区分，有细孔硅胶、粗孔硅胶及介于二者之间的中孔硅胶。习惯上将平均孔径在 1.5-2.0nm 以下的硅胶称为细孔硅胶（例如青岛海洋化工集团特种硅胶厂的 A 型固体硅胶），平均孔径在 4.0-5.0nm 以
25 上的硅胶称为粗孔硅胶（例如青岛海洋化工集团特种硅胶厂的 C 型固体硅胶）；此外，将平均孔径在 10.0nm 以上的硅胶称为特粗孔硅胶，平均孔径在 0.8nm 以下的称为特细孔硅胶（例如青岛海洋化工集团特种硅胶厂的 B 型固体硅胶）。所述的第二硅源也可以为液体硅胶，当以液体硅胶作为第二硅源时，优选的，其中的 SiO₂ 质量含量至少为 30%。

30 根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，是在搅拌下晶化得到的含有一定中大孔的多级孔 Y

型分子筛复合材料产品，可以但是不限于此的晶化搅拌速度为 50-1000 转/分钟，优选 300-500 转/分钟，时间为 16-48 小时，优选 24-32 小时。晶化后沸石的干燥温度为 100-120°C。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1-10 重量%、优选为 4-10 重量%。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，硅酸钠和第二硅源在不同过程中补充进入合成制备体系，特别的是所述的第二硅源加入的时期是在晶体生长期。本发明将晶化过程不同阶段加入不同硅源的手段来控制合成配比技术和高岭土原位晶化合成技术（采用天然矿物作为主要的铝源和硅源）相结合，通过硅源来改变晶体生长环境，在晶体成核期和晶体生长期两个阶段采用两种完全不同的物料配比。本发明方法在晶体成核期，物料中采用较大的钠硅比($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)，有利于 Y 型分子筛的快速成核，而在晶体生长期，加入低钠或无钠硅源，提高合成物料中硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的同时，降低物料中的钠硅比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)，在缩短晶化时间的前提下，有利于产物硅铝比的提高，骨架硅铝比提高到 5.0-5.5。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的基于高岭土转晶的分子筛制备步骤（4）中，晶化结束后回收产物，得到基于高岭土转晶的分子筛。所述的回收通常包括过滤的步骤，任选的，还可以包括洗涤、干燥、焙烧中的一个或多个过程。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛其制备方法包括：将上述回收的产物经过改性处理例如离子交换，得到改性的基于高岭土转晶的分子筛。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所得到基于高岭土转晶的分子筛可以通过任何能够降低其中钠含量的方法处理使其中的氧化钠含量不超过 2 重量%例如通过离子交换得到改性的基于高岭土转晶的分子筛。所述的离子交换，可以采用铵盐和/或稀土盐溶液进行离子交换，本发明没有特殊要求。优选的情况下，所述离子交换，使得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 重量%-20 重量%，氧化钠含量小于 2 重量%。一种实施方式，将所述的基于高岭土转晶的分子筛与交换溶液混合，

在 20-90°C 下搅拌 10-120 分钟，上述过程可以进行一次或多次，每次交换的交换溶液中可以含有铵离子、稀土离子或同时含有铵离子和稀土离子。优选的，所述的交换溶液中铵盐浓度为 5-700g/L 例如为 5-100g/L 和/或稀土盐浓度以 RE₂O₃ 计为 5-400g/L 例如为 5-200g/L。所述的铵盐例如氯化铵、硝酸铵、硫酸铵中的一种或多种。所述的稀土盐例如氯化稀土、硝酸稀土中的一种或多种。所述的稀土可以包括镧系稀土、铈系稀土中的一种或多种，例如包括 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的一种或多种。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，所述基于高岭土转晶的分子筛经离子交换后，还可包括过滤、洗涤、干燥和焙烧中的一个或多个步骤，这些步骤可参考本领域技术人员所熟知的过滤、洗涤、干燥和焙烧方法。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法，步骤 S2 中所述使粘土、改性的基于高岭土转晶的分子筛、任选的第二分子筛和粘结剂形成浆液，可以将粘土、改性的基于高岭土转晶的分子筛、任选的第二分子筛、粘结剂与水混合，搅拌均匀。

根据本发明提供的催化裂化催化剂的制备方法，步骤 S3 中将步骤 S2 得到的浆液喷雾干燥，得到催化剂微球颗粒，所述的催化剂微球颗粒还可以进一步焙烧和/或洗涤，所述洗涤可以在焙烧前和/或焙烧后进行。所述的喷雾干燥、洗涤和焙烧，可以按照现有催化裂化催化剂生产喷雾干燥和焙烧的方法进行。例如，所述的洗涤例如用铵盐溶液洗涤，所述的焙烧可以在 350-650°C 下进行，焙烧温度可以为 1-4 小时。

本发明提供的催化裂化催化剂，生焦选择性较好，可以在具有较高的烃油转化催化活性的基础上，降低焦炭选择性。优选的情况下，本发明提供的催化裂化催化剂，还可具有更高的烃油转化活性和/或液体产物收率。

具体实施方式

以下具体实施方式和实施例，用于对本发明进行进一步说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式和实施例仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

本发明提供的催化裂化催化剂，包括：10-70 重量%例如 20-60 重量%或 25-65 重量%的裂化活性组元、10-60 重量%例如 20-45 重量%的粘结剂和

10-70 重量%例如 20-60 重量%或 25-55 重量%的粘土, 其中, 所述的裂化活性组元包括 5-100 重量%例如 40-100 重量%的第一 Y 型分子筛和 0-95 重量%例如 0-60 重量%的第二分子筛。

本发明提供的催化裂化催化剂, 还可以含有第二分子筛, 所述的第二分子筛优选为八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛, 所述的八面沸石例如为 HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY 和 REDASY 中的一种或几种。所述的具有五元环结构的分子筛, 例如为 BEA 结构分子筛、MFI 结构分子筛、丝光沸石, 优选为 BEA 结构分子筛、MFI 结构分子筛中的一种或者多种。所述 BEA 结构分子筛可以无胺晶化所得, 也可以由模板剂法制备的分子筛焙烧后所得, 例如, 所述 BEA 结构分子筛例如为 β 分子筛; 所述的 MFI 结构分子筛例如为含稀土的 MFI 结构分子筛、含磷的 MFI 结构分子筛、含铁的 MFI 结构分子筛、含磷和过渡金属的 MFI 结构分子筛中的至少一种; 所述的丝光沸石例如为高硅丝光沸石或者低硅丝光沸石中的至少一种。

本发明提供的催化裂化催化剂中, 含有粘土, 所述粘土可以为高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

本发明提供的催化裂化催化剂中, 含有粘结剂, 所述的粘结剂可选自硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石 (拟薄水铝石本发明简称铝石)、金属改性铝石中的一种或者多种。

本发明提供的催化裂化催化剂中, 所述第一 Y 型分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛, 优选为含稀土的基于高岭土转晶的分子筛, 其稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 重量%-20 重量%, 氧化钠含量不超过 2 重量%优选不超过 1.5 重量%。

一种实施方式, 所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛, 按照如下步骤制备:

(1) 将高岭土在 500-900°C 焙烧脱水转化成偏高岭土, 粉碎, 制成粒径小于 10 微米的粉末;

(2) 在偏高岭土粉中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水, 制成反应浆液, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0;

(3) 将 (2) 制得的反应浆液在 88-98°C 搅拌下晶化 1-70h 例如 5-40h 或 6-30h 或 8-16h 后补充固体硅胶, 其中固体硅胶与偏高岭土的质量比为

0.01-1.0;

(4) 将(3)制得的反应原料在 88-98°C 搅拌下晶化, 晶化时间为 1-20h 例如 8-20h 或 12-16h, 然后过滤并干燥, 得到原位晶化合成的基于高岭土转晶的分子筛; 和

- 5 (5) 将所得到的原位晶化合成的基于高岭土转晶的分子筛与铵盐和/或稀土盐溶液接触进行离子交换, 过滤, 洗涤, 干燥, 焙烧, 得到改性的基于高岭土转晶的分子筛, 其中改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计优选为 10 重量%-20 重量%, 氧化钠含量小于 2 重量%。所述接触, 可以进行一次或多次, 每次接触交换可以与同时含有稀土离子和铵离子的溶
10 液接触进行离子交换, 也可以与含有其中一种离子的溶液进行铵离子交换或稀土离子交换。

一种实施方式, 所述的原位晶化合成的基于高岭土转晶的分子筛中存在质量百分含量 20%-30% 为偏高岭土向 Y 型分子筛转晶的中间体, 由于该中间体的存在, K_2 在 0.87-0.93 范围内。

- 15 本发明的目的在于提供一种具有良好催化活性的催化剂, 将该催化剂应用于催化裂化反应中时, 催化剂能够实现以下性能中的至少一种、二种、三种或全部: (1) 良好的抗磨损性能、(2) 低焦炭选择性、(3) 高重油转化率和高总液收、(4) 抗金属污染能力强; 并且该催化剂可用于烃油(例如重油)的催化裂化, 例如用于低碳烯烃的生产。

- 20 为实现上述目的, 本发明提供了以下六组技术方案:

【A 组】

1. 一种催化裂化催化剂, 包括: 10-70 重量%的裂化活性组元、10-60 重量%的粘结剂和 10-70 重量%的粘土, 其中, 所述的裂化活性组元包括 5-100 重量%第一 Y 型分子筛和 0-95 重量%的第二分子筛; 其中, 所述的第一 Y
25 型分子筛是由基于高岭土转晶的分子筛改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛, 其氧化钠含量小于 2 重量%。

2. 按照第 A 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的基于高岭土转晶的分子筛, 以 X 射线衍射方法测量, 峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$, 且与峰面积法的结晶度之比为 K_1 , $K_1=0.76-0.89$; 以晶胞常数 a_0 测定的硅
30 铝比值为 5.0-5.5, 且与化学法测定的硅铝比值之比为 K_2 , $K_2=0.87-0.93$, 所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

3. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。
4. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K1=0.80-0.89$ 。
- 5 5. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K1=0.80-0.85$ 。
6. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K2=0.87-0.92$ 。
7. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的
10 $K2=0.88-0.90$ 。
8. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K1=0.77-0.88$ 且 $K2=0.87-0.91$ 。
9. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为 $10-20\%$ 。
- 15 10. 按照第 A 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 $5.2-5.5$ 。
11. 按照第 A 组技术方案 1 或 2 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的基于高岭土转晶的分子筛, 其制备方法包括如下步骤:
- (1) 在 $500-900^{\circ}\text{C}$ 将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土, 粉碎制成粒径小
20 于 10 微米的偏高岭土粉末;
- (2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水, 制成反应原料 A, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为 $0.01-1.0$, 反应原料 A 的配比为 $(1-2.5) \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (4-9) \text{ SiO}_2 : (40-100) \text{ H}_2\text{O}$ 摩尔比;
- (3) 将反应原料 A 在 $88-98^{\circ}\text{C}$ 搅拌下晶化 $1-70\text{h}$ 后补充第二硅源得到反
25 应原料 B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的 $0.1-10$ 重量%;
- (4) 将反应原料 B 在 $88-98^{\circ}\text{C}$ 搅拌下晶化并回收产物。
12. 按照第 A 组技术方案 1-11 任一项所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土, 所述的改性的基于高岭土
30 转晶的分子筛中的稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 重量%- 20 重量%。
13. 按照第 A 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的第

二分子筛选自八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛；例如，所述的八面沸石为 HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY 和 REDASY 中的一种或几种；所述的具有五元环结构的分子筛，包括 BEA 结构分子筛、MFI 结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种；所述粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

14. 第 A 组技术方案 1-13 任一项所述催化裂化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

10 (1)制备改性的基于高岭土转晶的分子筛；

(2)使粘土、裂化活性组元和粘结剂形成浆液；所述裂化活性组元包括所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛和任选的第二分子筛；

(3)使步骤(2)得到的浆液喷雾干燥。

15 15. 按照第 A 组技术方案 14 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在 500-900℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径小于 10 微米的偏高岭土粉末；

20 (2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为(1-2.5)Na₂O:Al₂O₃:(4-9)SiO₂:(40-100)H₂O 的反应原料 A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0；

(3) 将反应原料 A 在 88-98℃搅拌下晶化，在晶化时间达到 1-70h 后补充第二硅源得到反应原料 B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1 重量%-10 重量%；

(4) 将反应原料 B 在 88-98℃搅拌下晶化并回收产物；

25 (5) 回收产物进行离子交换。

16. 按照第 A 组技术方案 15 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的导向剂的组成为：
(10-17)SiO₂:(0.7-1.3)Al₂O₃:(11-18)Na₂O:(200-350)H₂O。

30 17. 按照第 A 组技术方案 15 的制备方法，其中，所述的第二硅源，其钠含量以 Na₂O 计<1 重量%。

18. 按照第 A 组技术方案 15 或 17 所述的催化裂化催化剂制备方法，

其中，所述的第二硅源为固体硅胶。

19. 按照第 A 组技术方案 18 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述固体硅胶平均孔径在 1.5-2.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在 4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在 10.0nm 以上，或所述的固体硅胶平均孔径在 0.8nm 以下。

20. 按照第 A 组技术方案 15 或 17 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源为液体硅胶。

21. 按照第 A 组技术方案 20 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的液体硅胶中的 SiO₂ 质量含量为 1-30%。

22. 按照第 A 组技术方案 15 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的 4-10 重量%。

23. 按照第 A 组技术方案 15 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，步骤（5）中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

24. 按照第 A 组技术方案 15 或 23 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，步骤（5）得到的离子交换产物还进行焙烧。

25. 按照第 A 组技术方案 15 或 24 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的离子交换包括稀土离子交换，步骤（5）得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE₂O₃ 计为 10 重量%-20 重量%，氧化钠含量小于 2 重量%。

26. 一种催化裂化方法，包括将烃油与第 A 组技术方案 1-13 任一项所述的催化裂化催化剂接触反应的步骤。

【B 组】

1. 一种硅铝材料，其无水重量化学表达式为： $(0-1) \text{Na}_2\text{O} \cdot (15-50) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-50) \text{SiO}_2$ ，最可几孔径为 10-100nm，比表面积为 150-600m²/g，孔容为 0.5-1.5ml/g，孔径大于 10nm 的孔的孔体积占总孔体积的比例为 70%-98%。

2. 根据第 B 组技术方案 1 所述的硅铝材料，其中，所述硅铝材料中含有拟薄水铝石晶粒，拟薄水铝石晶粒的平均尺寸大小为 1.5nm-3.5nm。

3. 根据第 B 组技术方案 1 所述的硅铝材料，其中，所述硅铝材料的孔容为 0.8-1.5ml/g。

4. 根据第 B 组技术方案 1 所述的硅铝材料，其中，所述硅铝材料的比

表面积为 280-450m²/g。

5. 根据第 B 组技术方案 1 所述的硅铝材料, 其中, 所述硅铝材料的 SiO₂: Al₂O₃ 重量比为 2-4:1。

6. 第 B 组技术方案 1-5 任一项所述的硅铝材料制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在室温至 95°C 下, 按照 SiO₂: Al₂O₃ = (50-85): (50-15) 重量比例, 将碱性硅源逐渐加入到酸性铝源中;

(2) 待全部碱性硅源加入到酸性铝源后, 再加入碱溶液, 至浆液 pH 值为 8-10.5, 再于 50-95°C 下陈化 1-10 小时; 获得固体沉淀物;

10 (3) 将所述的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理, 过滤得到以 Na₂O 计钠含量低于 1 重量%的硅铝材料, 其中固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触之前可经过干燥或不经干燥。

7. 根据第 B 组技术方案 6 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所述的酸性铝源选自硫酸铝、氯化铝、铝溶胶、铝的金属醇盐酸性水解产物, 所述的金属醇盐例如异丙醇铝, 仲丁醇铝, 三乙醇铝等中的一种或者多种。

8. 根据第 B 组技术方案 6 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所述的碱性硅源选自碱性硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅酯碱性水解产物, 所述硅酯例如正硅酸甲酯、硅酸四乙酯、正硅酸异丙酯、正硅酸丁酯等的一种或者多种。

9. 根据第 B 组技术方案 6 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所述的碱溶液为氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、偏铝酸钠溶液中的一种或多种, 进一步优选为偏铝酸钠溶液。

10. 根据第 B 组技术方案 6 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所述的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理过程包括: 按固体沉淀物的干基: 铵盐: H₂O = 1: (0.05-0.1): (5-30) 的重量比将所得固体沉淀物与含铵盐溶液在室温至 100°C 下接触。

11. 根据第 B 组技术方案 6 或 10 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所说的铵盐选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或多种。

12. 根据第 B 组技术方案 6 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所述的含铵盐和/或酸的溶液为酸溶液, 所说的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理是按固体沉淀物干基: 酸: H₂O = 1: (0.03-0.3): (5-30) 的重量比将所述固体沉淀物与酸溶液在室温至 100°C 下接触至少 0.5 小时例如 0.5-2 小时, 所述

交换可以进行一次或多次。

13. 根据第 B 组技术方案 6 或 12 所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所说的酸为硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种。

14. 根据第 B 组技术方案 6-13 任一项所述的硅铝材料制备方法, 其中, 所说的与含铵盐和/或酸的溶液接触处理的过程进行一次或多次, 每次接触 0.5-1 小时, 直至固体沉淀物中氧化钠含量低于 1 重量%。

15. 第 B 组技术方案 6-14 任一项所述的硅铝材料制备方法得到的硅铝材料。

16. 一种催化裂化催化剂, 包括 10 重量%-70 重量%的裂化活性组元、1 重量%-20 重量%硅铝材料、10 重量%-60 重量%的粘结剂和 10 重量%-70 重量%的粘土; 其中, 所述的裂化活性组元包括 25 重量%-100 重量%第一 Y 型分子筛和 0-75 重量%的第二分子筛; 所述的第一 Y 型分子筛为氧化钠含量小于 2 重量%的原位晶化合成的 Y 分子筛, 所述的硅铝材料为第 B 组技术方案 1-5 任一项或第 B 组技术方案 15 所述的硅铝材料。

17. 根据第 B 组技术方案 16 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述氧化钠含量小于 2 重量%的高岭土原位晶化合成的 Y 分子筛中含有稀土, 其中的稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 重量%-20 重量%。

18. 根据第 B 组技术方案 16 或 17 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的氧化钠含量小于 2 重量%的高岭土原位晶化合成的 Y 分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛, 所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛是基于高岭土转晶的分子筛通过降低钠含量处理和/或引入稀土处理得到, 所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的氧化钠含量小于 2 重量%。

19. 根据第 B 组技术方案 18 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的基于高岭土转晶的分子筛, 以 X 射线衍射方法测量, 峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$, 且与峰面积法的结晶度之比为 K_1 , $K_1=0.76-0.89$; 以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.0-5.5, 且与化学法测定的硅铝比值之比为 K_2 , $K_2=0.87-0.93$, 所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

20. 根据第 B 组技术方案 19 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。

21. 根据第 B 组技术方案 19 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K_1=0.77-0.88$ 、且 $K_2=0.87-0.91$ 。

22. 根据第 B 组技术方案 19 或 21 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K1=0.80-0.89$ 或 $K1=0.80-0.85$ 。

23. 根据第 B 组技术方案 19、21 或 22 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的 $K2=0.87-0.92$ 或 $K2=0.88-0.90$ 。

5 24. 根据第 B 组技术方案 19 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为 10-20%。

25. 根据第 B 组技术方案 19 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.2-5.5。

26. 根据第 B 组技术方案 18 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的基
10 于高岭土转晶的分子筛, 其制备方法包括如下步骤:

(1) 在 500-900°C 将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土, 粉碎制成粒径小于 10 微米的偏高岭土粉末;

(2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水, 制成反应原料 A, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0, 反应原料 A
15 的摩尔配比为 (1-2.5) Na_2O : Al_2O_3 : (4-9) SiO_2 : (40-100) H_2O ;

(3) 将反应原料 A 在 88-98°C 搅拌下晶化 1-70h 后补充第二硅源得到反应原料 B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1-10 重量%;

(4) 将反应原料 B 在 88-98°C 搅拌下晶化并回收产物。

20 27. 按照第 B 组技术方案 16 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述的第二分子筛选自八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛, 例如, 所述的八面沸石为 HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY 和 REDASY 中的一种或几种, 所述的具有五元环结构的分子筛包括 BEA 结构分子筛、MFI 结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种; 所述粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石、
25 金属改性铝石中的一种或者多种; 所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

28. 一种催化裂化催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

将粘土、硅铝材料、裂化活性组元和粘结剂形成浆液, 喷雾干燥; 其中
30 所述的硅铝材料为第 B 组技术方案 1-5 任一项或第 B 组技术方案 15 所述的硅铝材料, 所述裂化活性组元包括第一 Y 型分子筛和任选的第二分子筛; 所

述的第一Y型分子筛为氧化钠含量小于2重量%的原位晶化合成的Y分子筛。

29. 按照第B组技术方案28所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,所述的第一Y型分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛,所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤:

5 (1) 将高岭土在500-900°C焙烧脱水转化成偏高岭土,粉碎,制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末;

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水,制成配比为(1-2.5)Na₂O:Al₂O₃:(4-9)SiO₂:(40-100)H₂O的反应原料A,其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0;

10 (3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化,在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B,其中,均以氧化硅计,所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%;

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物;

(5) 将回收产物进行离子交换。

15 30. 按照第B组技术方案29的制备方法,其中,所述的导向剂的摩尔组成为:(10-17) SiO₂:(0.7-1.3) Al₂O₃:(11-18) Na₂O:(200-350) H₂O。

31. 按照第B组技术方案29的制备方法,其中,所述的第二硅源的钠含量以Na₂O计<1重量%。

20 32. 按照第B组技术方案29或31的制备方法,其中,所述的第二硅源为固体硅胶和/或液体硅胶。

33. 按照第B组技术方案32的制备方法,其中,所述的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下,或所述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm,或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm,或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上;所述的液体硅胶中的SiO₂质量含量为1%-30%。

25 34. 按照第B组技术方案29的制备方法,其中,均以氧化硅计,所述的第二硅源占总投料硅量的4重量%-10重量%。

35. 按照第B组技术方案29所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换;优选的,步骤(5)得到的离子交换产物还进行焙烧。

30 36. 按照第B组技术方案29或35所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,所述的离子交换包括稀土离子交换,步骤(5)得到的改性的基于高

岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 重量%-20 重量%, 氧化钠含量小于 2 重量%。

37. 第 B 组技术方案 28-36 任一项所述的催化裂化催化剂制备方法得到的催化裂化催化剂。

5 【C 组】

1. 一种锆溶胶, 包括 0.5 质量%-20 质量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水, 其中稳定剂与 Zr 的摩尔比为 1-6, 所述锆溶胶 pH 值为 1-7。

2. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述锆溶胶胶粒大小在 5nm-15nm 之间, 平均粒径在 10nm 左右 (所述 10nm 左右是指 10
10 ± 2 nm), 集中度 90%以上。

3. 按照第 C 组技术方案 1 或 2 所述的锆溶胶, 其特征在于, 将所述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 600°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物单斜相和四方相共存, 单斜相与四方相的比例优选为 0.05-0.6:1; 和/或将所述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 800°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物中 ZrO_2
15 为以四方相存在。

4. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述稳定剂为有机酸, 所述稳定剂优选为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

5. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述碱阳离子
20 为含氮的阳离子, 例如为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子, 所述的水溶性有机碱例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲
25 基三丁基铵等中的一种或多种。

6. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述的碱阳离子与 Zr 的摩尔比为 1-8。

7. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇, 所述无机酸根和/或醇与 Zr 的摩尔比为 1-6: 1; 优选的, 所述无机酸根为硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多种, 所述的醇
30 为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

8. 按照第 C 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述锆溶胶的 pH 值为 2-4。

9. 一种锆溶胶的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 配制锆源溶液, 以 ZrO_2 计锆源溶液的浓度为 0.5 质量%-20 质量%;

5 (2) 向所述锆源溶液中加入稳定剂, 得到第一混合溶液; 其中稳定剂与锆的摩尔比为 1-6:

(3) 在室温-50°C 条件下, 在第一混合溶液中加入碱液, 得到锆溶胶, 其中碱液的用量使锆溶胶的 pH 值为 1-7。

10 10. 按照第 C 组技术方案 9 所述的锆溶胶制备方法, 其特征在于, 在第一混合溶液中缓慢加入碱液, 以得到澄清透明的锆溶胶; 所述的慢慢加入, 可以是滴加或者控制加入速度为 0.05ml-50ml 碱液/分钟/L 第一混合液溶液。

11. 按照第 C 组技术方案 9 所述的锆溶胶制备方法, 其特征在于, 所述锆源为无机锆盐或者有机锆盐中的一种或者多种, 所述无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的一种
15 或多种; 所述的有机锆盐为正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、丁醇锆中的一种或多种。

12. 按照第 C 组技术方案 9 所述的锆溶胶制备方法, 其特征在于, 所述稳定剂是能与锆生成配位聚合物的有机酸, 所述稳定剂优选为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、
20 柠檬酸等中的至少一种, 更优选为醋酸、草酸或柠檬酸中的一种或多种。

13. 按照第 C 组技术方案 9 所述的锆溶胶制备方法, 其特征在于, 所述碱液选自氨水或者水溶性有机碱的水溶液, 所述水溶性有机碱例如为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基
25 铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵中的一种或多种。

14. 第 C 组技术方案 9-13 任意一项所述的锆溶胶制备方法得到的锆溶胶。

15. 一种重油裂化催化剂, 按照干基质量计, 包括: 10 质量%-60 质量
30 %的裂化活性组元, 20 质量%-60 质量%的粘结剂, 10 质量%-70 质量%的粘土; 其中, 所述的粘结剂包括 1 质量%-50 质量%的锆溶胶, 50 质量%-99 质

量%的第二粘结剂，所述锆溶胶优选为第 C 组技术方案 1-9 任一项所述的锆溶胶或第 C 组技术方案 14 所述的锆溶胶；优选的，所述的裂化活性组元包括 70 质量%-100 质量%Y 型分子筛和 0-30 质量%的第二分子筛。

16. 按照第 C 组技术方案 15 所述的重油裂化催化剂，其特征在于，第二粘结剂为铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种。

17. 按照第 C 组技术方案 15 所述的重油裂化催化剂，其特征在于，所述的 Y 型分子筛中的稀土含量为 0-20 质量%，所述 Y 型分子筛的晶胞常数为 2.430nm-2.480nm；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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
10 种。

18. 按照第 C 组技术方案 15 所述的重油裂化催化剂，其特征在于，所述的 Y 型分子筛为 DASY 分子筛、含稀土的 DASY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、HY 分子筛、REHY 分子筛、改性的高岭土原位晶化合成的 Y 型分子筛中的一种或多种；所述改性的高岭土原位
15 晶化合成的 Y 型分子筛的氧化钠含量小于 2 质量%。

19. 按照第 C 组技术方案 15 所述的重油裂化催化剂，其特征在于，所述的 Y 型分子筛包括第一 Y 型分子筛和任选的第三 Y 型分子筛；其中，所述的第一 Y 型分子筛是基于高岭土转晶的分子筛经改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛，其氧化钠含量小于 2 质量%，所述的改性处理包
20 括超稳化处理和/或离子交换处理；所述的第三 Y 型分子筛选自 HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY 和 REDASY 中的一种或几种。

20. 按照第 C 组技术方案 15 所述的重油裂化催化剂，其特征在于，所述的第二分子筛选自具有五元环结构的分子筛，例如可以包括 BEA 结构分子筛、MFI 型分子筛、丝光沸石中的一种或多种，优选 BEA 结构分子筛、
25 MFI 型分子筛中的一种或者多种；所述 BEA 结构分子筛可以无胺晶化所得，也可以由模板剂法制备的分子筛焙烧后所得，例如，Beta 分子筛；所述的 MFI 结构分子筛包括含稀土的 MFI 分子筛、含磷的 MFI 分子筛、含铁的 MFI 分子筛至少一种；所述的丝光沸石包括高硅丝光沸石或者低硅丝光沸石中的至少一种。

30 21. 按照第 C 组技术方案 19 所述的重油裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，以 X 射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，

且与峰面积法的结晶度之比为 K_1 , $K_1=0.76-0.89$; 以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.0-5.5, 且与化学法测定的硅铝比值之比为 K_2 , $K_2=0.87-0.93$, 所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

22. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的峰
5 高法的结晶度 $\geq 80\%$ 。

23. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的
 $K_1=0.80-0.89$ 。

24. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的
 $K_1=0.80-0.85$ 。

10 25. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的
 $K_2=0.87-0.92$ 。

26. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的
 $K_2=0.88-0.90$ 。

15 27. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的
 $K_1=0.77-0.88$ 且 $K_2=0.87-0.91$ 。

28. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述基于
高岭土转晶的分子筛的大中孔率为 10-20%。

29. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的以
晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为 5.2-5.5。

20 30. 按照第 C 组技术方案 22 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的基
于高岭土转晶的分子筛, 其制备方法包括如下步骤:

(1) 在 500-900°C 将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土, 粉碎制成粒径小
于 10 微米的偏高岭土粉末;

25 (2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水,
制成反应原料 A, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0, 反应原料 A
的配比为 (1-2.5) Na_2O : Al_2O_3 : (4-9) SiO_2 : (40-100) H_2O 摩尔比;

(3) 将反应原料 A 在 88-98°C 搅拌下晶化 1-70h 后补充第二硅源得到反
应原料 B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1-10 质
量%;

30 (4) 将反应原料 B 在 88-98°C 搅拌下晶化并回收产物。

31. 按照第 C 组技术方案 19 所述的重油裂化催化剂, 其中, 所述的改

性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计为10质量%-20质量%。

32. 第C组技术方案15所述重油裂化催化剂的制备方法，包括将所述铝溶胶、第二粘结剂、粘土、裂化活性组元以及水形成混合物，喷雾干燥，
5 所述的裂化活性组元包括分子筛，所述的分子筛包括Y型分子筛和任选的第二分子筛。

33. 按照第C组技术方案32所述的重油裂化催化剂制备方法，其特征在于，所述的第二粘结剂包括铝溶胶和酸化铝石，所述重油裂化催化剂制备方法包括以下步骤：

10 (S1)将铝溶胶和铝溶胶先混合形成第一溶胶，优选的，控制所述第一溶胶的pH值为2.5-3.5；

(S2)分别制备粘土浆液和裂化活性组元浆液；

(S3)将粘土浆液、裂化活性组元浆液、所述第一溶胶、酸化铝石混合，分散均匀（例如搅拌、均质、研磨），得到第二胶体混合物；

15 (S4)将步骤(S3)得到的第二胶体混合物喷雾干燥。

34. 按照第C组技术方案33所述的重油裂化催化剂制备方法，其中，所述的Y型分子筛包括改性的基于高岭土转晶的分子筛，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在500-900°C焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径
20 小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为 $(1-2.5) Na_2O : Al_2O_3 : (4-9) SiO_2 : (40-100) H_2O$ 的反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0；

(3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化，在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1质量%-10质量%；
25

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物；

(5) 回收产物进行离子交换和/或超稳化处理。

35. 按照第C组技术方案34所述的重油裂化催化剂制备方法，其中，
30 所述的导向剂的组成为： $(10-17) SiO_2 : (0.7-1.3) Al_2O_3 : (11-18) Na_2O : (200-350) H_2O$ 。

36. 按照第 C 组技术方案 34 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 所述的第二硅源, 其钠含量以 Na_2O 计 <1 质量%。

37. 按照第 C 组技术方案 34 或 36 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 所述的第二硅源为固体硅胶; 其中, 所述固体硅胶平均孔径在 1.5-2.0nm, 5 或所述的固体硅胶平均孔径在 4.0-5.0nm, 或所述的固体硅胶平均孔径在 10.0nm 以上, 或所述的固体硅胶平均孔径在 0.8nm 以下。

38. 按照第 C 组技术方案 34 或 36 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 所述的第二硅源为液体硅胶, 所述的液体硅胶中的 SiO_2 质量含量为 1-30%。

10 39. 按照第 C 组技术方案 34 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的 4-10 质量%。

40. 按照第 C 组技术方案 34 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 步骤 (5) 中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

41. 按照第 C 组技术方案 34 或 40 所述的重油裂化催化剂制备方法, 15 其中, 步骤 (5) 得到的产物还进行焙烧。

42. 按照第 C 组技术方案 34 或 41 所述的重油裂化催化剂制备方法, 其中, 所述的离子交换包括稀土离子交换, 步骤 (5) 得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计为 10 质量%-20 质量%, 氧化钠含量小于 2 质量%。

20 【D 组】

1. 一种抗金属污染的催化裂化催化剂, 以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准, 包括: 10-70 重量%的裂化活性组元、1-20 重量%氧化锆粘结剂、1-20 重量%的硅溶胶粘结剂, 0-50%氧化铝基粘结剂和 10-70 重量%的粘土。

25 2. 根据第 D 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的氧化锆粘结剂为锆溶胶, 所述锆溶胶包括 0.5 重量%-20 重量%例如 5-15 重量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水, 其中稳定剂与 Zr 的摩尔比为 1-6, 所述锆溶胶 pH 值为 1-7。

3. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述 30 锆溶胶胶粒大小在 5nm-15nm 之间, 平均粒径在 $10 \pm 2\text{nm}$, 集中度 90%以上。

4. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 将所

述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 600°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物单斜相和四方相共存, 单斜相与四方相的比例优选为 0.05-0.6:1; 和/或将所述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 800°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物中 ZrO₂ 为以四方相存在。

5 5. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的锆溶胶中, 所述稳定剂为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸等中的一种或多种。

6. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的锆溶胶中, 所述碱阳离子为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子, 所述的水溶性有机碱为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、
10 氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵等中的一种或多种。

15 7. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的锆溶胶中, 所述的碱阳离子与 Zr 的摩尔比为 1-8。

8. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的锆溶胶中, 所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇, 所述无机酸根和/或醇与 Zr 的摩尔比为 1-6; 所述无机酸根例如硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种
20 或多种; 所述的醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

9. 根据第 D 组技术方案 2 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述锆溶胶的 pH 值为 1.5-5 优选为 2-3。

10. 根据第 D 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述硅溶胶的 pH 值为 1.5-3.5, 硅溶胶粒子大小为 2nm-20nm; 所述硅溶胶中,
25 SiO₂ 的含量优选为 5 重量%-15 重量%; 一种实施方式, 所述的硅溶胶为水玻璃直接酸化法制备的硅溶胶, 所述硅溶胶的 pH 值=1.5-3。

11. 根据第 D 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述氧化铝粘结剂为铝溶胶、酸化铝石、磷和/或金属改性铝石中的一种或者多种。

30 12. 根据第 D 组技术方案 1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的裂化活性组元包括 70 重量%-100 重量%的 Y 型分子筛和 0-30 重量%的

第二分子筛；所述的 Y 型分子筛的晶胞常数 2.430nm-2.480nm，以 RE₂O₃ 计的稀土含量为 0-20 重量%；所述的第二分子筛为具有五元环结构的分子筛；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

- 5 13. 根据第 D 组技术方案 12 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的 Y 型分子筛是基于高岭土转晶的分子筛经改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛，其氧化钠含量小于 2 重量%，所述的改性处理包括超稳化处理和/或离子交换处理。

- 10 14. 根据第 D 组技术方案 13 所述的重油裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，以 X 射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为 K₁，K₁=0.76-0.89；以晶胞常数 a₀ 测定的硅铝比值为 5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为 K₂，K₂=0.87-0.93，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

- 15 15. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，所述的峰高法的结晶度 $\geq 80\%$ 。

16. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛的 K₁=0.77-0.88 且 K₂=0.87-0.91。

17. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为 10-20%。

- 20 18. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛以晶胞常数 a₀ 测定的硅铝比值为 5.2-5.5。

19. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，其中所述的催化裂化催化剂制备过程中，先将氧化锆粘结剂和所述硅溶胶粘结剂混合，然后再与裂化活性组元、粘土以及氧化铝基粘结剂混合。

- 25 20. 根据第 D 组技术方案 14 所述的重油裂化催化剂，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的稀土含量以 RE₂O₃ 计为 10 重量%-20 重量%。

21. 一种第 D 组技术方案 1-20 任一项所述催化裂化催化剂的制备方法，包括：

- 30 形成锆溶胶和硅溶胶的混合物；锆溶胶和硅溶胶的混合物、裂化活性组分、粘土和任选的氧化铝粘结剂形成浆液；喷雾干燥；所述的裂化活性组元

包括 Y 型分子筛和任选的第二分子筛。

22. 根据第 D 组技术方案 21 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(s1) 锆溶胶和硅溶胶混合, 优选的, 控制混合物的 pH 值为 2.5-3.5;

5 (s2) 制备粘土浆液;

(s3) 制备分子筛浆液;

(s4) 将粘土浆液、分子筛浆液、步骤 (s1) 得到的混合物、氧化铝粘结剂混合;

(s5) 将步骤 (s4) 得到的浆液分散均匀, 喷雾干燥。

10 23. 根据第 D 组技术方案 21 或 22 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征在于, 所述锆溶胶的制备方法包括如下步骤:

(1) 配制锆源溶液, 以 ZrO_2 计锆源溶液的浓度为 0.5 重量%-20 重量%例如 5-15 重量%;

15 (2) 向所述锆源溶液液中加入稳定剂, 在室温至 $90^{\circ}C$ 下搅拌 0.5-3 小时, 得到第一混合溶液; 其中稳定剂与锆的摩尔比为 1-6:

(3) 在室温- $50^{\circ}C$ 条件下, 在第一混合溶液中加入碱液, 得到锆溶胶, 其中碱液的用量使锆溶胶的 pH 值为 1-7。

24. 根据第 D 组技术方案 23 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征在于, 所述锆溶胶制备方法中, 在第一混合溶液中缓慢加入碱液, 得到澄清
20 透明的锆溶胶; 所述的慢慢加入为滴加或者控制碱液加入速度为 0.05ml-50ml 碱液/分钟/L 第一混合溶液; 优选的, 所加碱液的量使锆溶胶 pH 值为 1.5-5 例如为 2-3。

25. 根据第 D 组技术方案 23 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征在于, 所述锆源为无机锆盐或者有机锆盐中的一种或者多种, 所述无机锆盐
25 为四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的一种或多种; 所述的有机锆盐为正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、丁醇锆中的一种或多种。

26. 根据第 D 组技术方案 23 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征在于, 所述稳定剂为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀
30 酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

27. 根据第 D 组技术方案 23 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其特征

在于，所述碱液选自氨水或者水溶性有机碱的水溶液，所述水溶性有机碱例如为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙醇胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵中的一种或多种。

28. 根据第 D 组技术方案 21 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述 Y 型分子筛包括改性的基于高岭土转晶的分子筛，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

10 (1) 将高岭土在 500-900°C 焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径小于 10 微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为 (1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O 的反应原料 A，其中导向剂与偏高岭土的重量比为 0.01-1.0；

15 (3) 将反应原料 A 在 88-98°C 搅拌下晶化，在晶化时间达到 1-70h 后补充第二硅源得到反应原料 B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1 重量%-10 重量%；

(4) 将反应原料 B 在 88-98°C 搅拌下晶化并回收产物，得到基于高岭土转晶的分子筛；

20 (5) 回收得到的所述基于高岭土转晶的分子筛进行离子交换和/或超稳化处理。

29. 根据第 D 组技术方案 28 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的导向剂的组成为：(10-17) SiO₂: (0.7-1.3) Al₂O₃: (11-18) Na₂O: (200-350) H₂O。

25 30. 根据第 D 组技术方案 28 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源，其钠含量以 Na₂O 计 <1 重量%，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的 4-10 重量%。

31. 根据第 D 组技术方案 28 或 30 所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，所述的第二硅源为固体硅胶和/或液体硅胶；其中，所述固体硅胶平均孔径在 1.5-2.0nm，或
30 所述的固体硅胶平均孔径在 4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在

10.0nm 以上, 或所述的固体硅胶平均孔径在 0.8nm 以下, 所述的液体硅胶中的 SiO₂ 重量含量为 1-30%。

32. 根据第 D 组技术方案 28 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其中, 步骤 (5) 中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

- 5 33. 根据第 D 组技术方案 28 或 32 所述的催化裂化催化剂制备方法, 其中, 所述的离子交换包括稀土离子交换, 步骤 (5) 得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE₂O₃ 计为 10 重量%-20 重量%, 氧化钠含量小于 2 重量%。

【E 组】

- 10 1. 一种多产低碳烯烃的催化裂解催化剂, 包括: 以干基计 10 重量%-60 重量%的裂化活性组元, 以干基计 20 重量%-60 重量%的粘结剂, 以干基计 0 重量%-70 重量%的第二粘土; 其中, 以所述粘结剂的干基重量为基准, 按照干基计, 所述的粘结剂包括 1 重量%-50 重量%的锆溶胶、50 重量%-99 重量%的磷铝无机粘结剂和 0-45 重量%的第三粘结剂;

- 15 所述的裂化活性组元包括第一分子筛和任选的第二分子筛, 所述第一分子筛为五元环结构分子筛; 按照干基计, 所述裂化活性组元中第一分子筛占 70%以上; 优选的, 所述裂化活性组元中含有 70-100 重量%第一分子筛, 0-30 重量%的第二分子筛;

- 20 所述锆溶胶: 包括 0.5 质量%-20 质量%的 ZrO₂、稳定剂、碱阳离子和水, 其中稳定剂与 Zr 的摩尔比为 1-6, 所述锆溶胶 pH 值为 1-7;

所述的磷铝无机粘结剂, 含有以 Al₂O₃ 计 15-40 重量%氧化铝源组分、以 P₂O₅ 计 45-80 重量%的磷组分以及以干基计 0-40 重量%第一粘土, 其 P/Al 重量比为 1-6, pH 值为 1-3.5, 固含量为 15-60 重量%。

- 25 2. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述第三粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、硅铝凝胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种。

3. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的第一分子筛为 MFI 结构分子筛、BEA 结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种。

- 30 4. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的第二分子筛为 Y 型分子筛, 所述 Y 型分子筛中的稀土含量为 0-20 重量%

优选 0-12 重量%。

5. 按照第 E 组技术方案 1 或 4 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的 Y 型分子筛为 DASY 分子筛、含稀土的 DASY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、HY 分子筛、REHY 分子筛、改性的
5 高岭土原位晶化合成的 Y 型分子筛中的一种或多种。

6. 按照第 E 组技术方案 1 或 5 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的第二分子筛为离子改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛; 以所述催化裂解催化剂的重量为基准, 所述催化裂解催化剂中所述离子改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛的含量优选为 1-10 重量%。

10 7. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的第二粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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; 所述的第一粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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, 所述的第一粘土优选为高岭土、海
15 泡石、凹凸棒石、累托土、蒙脱土以及硅藻土中的一种或几种。

8. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的磷铝无机粘结剂制备方法包括:

(1) 将氧化铝源、第一粘土与水打浆分散成固含量为 8-45 重量%的浆液; 所述的氧化铝源为能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝, 以干基计的第一
20 粘土与以 Al_2O_3 计的氧化铝源的重量比为 0-40:15-40;

(2) 搅拌下往步骤 (1) 得到的浆液中按照 $P/Al=1-6$ 的重量比例加入浓磷酸; 其中所述浓磷酸的浓度例如为 50-98 重量%。

(3) 将步骤 (2) 得到的浆液于 50-99°C 温度下反应 15-90 分钟。

9. 按照第 E 组技术方案 8 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的磷铝无机粘结剂包含 15-35 重量%源自所述氧化铝源的 Al_2O_3 , 50-75 重量
25 % P_2O_5 和以干基计 0-35 重量%的第一粘土例如 5-30 重量%的第一粘土。

10. 按照第 E 组技术方案 1 或 8 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的 P/Al 重量比为 2-5。

11. 按照第 E 组技术方案 8 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的氧化铝源为 ρ -氧化铝、 χ -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和
30

拟薄水铝石中的一种或多种。

12. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述锆溶胶胶粒大小在 5nm-15nm 之间, 平均粒径在 10 ± 2 nm, 集中度在 90% 以上。

5 13. 按照第 E 组技术方案 1 或 12 所述的锆溶胶, 其特征在于, 将所述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 600°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物单斜相和四方相共存, 单斜相与四方相的比例优选为 0.05-0.6:1; 和/或将所述锆溶胶在 100°C 干燥 6h, 在 800°C 焙烧 2-6 小时进行热处理, 所得产物中 ZrO₂ 以四方相存在。

10 14. 按照第 E 组技术方案 1 所述的所述的催化裂解催化剂, 其特征在于所述稳定剂为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

15 15. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述碱阳离子为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子, 所述的水溶性有机碱例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵等中的一种或多种。

20 16. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的碱阳离子与 Zr 的摩尔比为 1-8。

25 17. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇, 所述无机酸根和/或醇与 Zr 的摩尔比为 1-6:1; 优选的, 所述无机酸根为硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多种, 所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

18. 按照第 E 组技术方案 1 所述的锆溶胶, 其特征在于, 所述锆溶胶的 pH 值为 2-4。

19. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂, 其特征在于, 所述锆溶胶由包括如下步骤的制备方法制得:

30 (1)配制锆源溶液, 以 ZrO₂ 计锆源溶液的浓度为 0.5 质量%-20 质量%;
(2)向所述锆源溶液中加入稳定剂, 得到第一混合溶液; 其中稳定剂与

锆的摩尔比为 1-6:

(3)在室温-50°C条件下,在第一混合溶液中加入碱液,得到锆溶胶,其中碱液的用量使锆溶胶的 pH 值为 1-7。

20. 按照第 E 组技术方案 1 所述的催化裂解催化剂,所述的所述改性
5 的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤:

(1) 将高岭土在 500-900°C焙烧脱水转化成偏高岭土,粉碎,制成粒径小于 10 微米的偏高岭土粉末;

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水,制成配比为 (1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O 的反应原
10 料 A,其中导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1.0;

(3) 将反应原料 A 在 88-98°C搅拌下晶化,在晶化时间达到 1-70h 后补充第二硅源得到反应原料 B,其中,均以氧化硅计,所述的第二硅源占总投料硅量的 0.1 重量%-10 重量%;

(4) 将反应原料 B 在 88-98°C搅拌下晶化并回收产物,得到基于高
15 岭土转晶的分子筛;

(5) 得到基于高岭土转晶的分子筛进行离子交换和/或超稳化处理。

21. 第 E 组技术方案 1-20 任一项所述催化裂解催化剂的制备方法,包括:将裂化活性组元、粘结剂、水和任选的粘土形成浆液,喷雾干燥。

22. 按照第 E 组技术方案 21 所述催化裂解催化剂的制备方法,其特征
20 在于,包括以下步骤:

(S1) 获得分子筛浆液,

(S2) 获得第二粘土浆液,

(S3) 获得锆溶胶,

(S4) 获得磷铝无机粘结剂,

(S5) 将分子筛浆液、第二粘土浆液、锆溶胶、磷铝无机粘结剂以及
25 任选的第三粘结剂混合;

(S6) 将步骤(S5)得到的浆液喷雾干燥。

23. 一种催化裂化方法,包括将重油与第 E 组技术方案 13-20 任一项所述的催化裂解催化剂接触反应的步骤。

30 **【F 组】**

一种复合材料,其特征在于,该复合材料包括锆溶胶和硅铝材料,以所

述复合材料的总量为基准，以干基计，锆溶胶的含量为 30-80 重量%，硅铝材料的含量为 20-70 重量%。

2、根据第 F 组技术方案 1 所述的复合材料，其中，所述锆溶胶的胶粒大小在 5-15nm 之间，平均粒径为 8-12nm，集中度在 90% 以上。

5 3、根据第 F 组技术方案 1 或 2 所述的复合材料，其中，所述锆溶胶的制备方法包括：

(a) 将含有锆源的溶液与酸混合，得到第一混合液；

(b) 向所述第一混合液中加入碱液，得到锆溶胶。

4、根据第 F 组技术方案 3 所述的复合材料，其中，步骤 (a) 中，以 10 ZrO_2 计，所述含有锆源的溶液的浓度为 0.5-20 重量%；

优选地，步骤 (a) 以 Zr 元素计的含有锆源的溶液与酸的摩尔比为 1:1-6；

优选地，步骤 (a) 所述混合的条件包括：温度为 20-90°C，时间为 0.5-3h；

15 优选地，步骤 (a) 所述酸为有机酸，更优选为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸和柠檬酸中的至少一种，进一步优选为醋酸和/或柠檬酸；

优选地，所述锆源为无机锆盐和/或有机锆盐；

进一步优选地，所述无机锆盐选自四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的至少一种；

20 进一步优选地，所述有机锆盐选自正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆和丁醇锆中的至少一种。

5、根据第 F 组技术方案 3 或 4 所述的复合材料，其中，步骤 (b) 所述碱液的加入量使得锆溶胶的 pH 值为 1-7，优选为 1.5-5，进一步优选为 2-3；

优选地，步骤 (b) 所述碱液为氨水和/或水溶性有机碱；

25 进一步优选地，所述水溶性有机碱选自甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺和氢氧化单甲基三丁基铵中的至少一种。

30 6、根据第 F 组技术方案 1-5 中任意一项所述的复合材料，其中，所述硅铝材料的表达式以氧化物的重量比计为 $(0-1)\text{Na}_2\text{O} \cdot (15-50)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-50)$

SiO₂;

优选地, 所述硅铝材料的平均孔径为 10-100nm, 比表面积为 150-600m²/g, 孔容为 0.5-1.5cm³/g。

7、根据第 F 组技术方案 1-6 中任意一项所述的复合材料, 其中, 所述
5 硅铝材料的制备方法包括:

(i) 将硅源与铝源混合, 得到含有硅源和铝源的混合物;

(ii) 向所述含有硅源和铝源的混合物中加入碱液, 得到浆液, 然后将
所述浆液进行陈化, 得到固体沉淀物;

(iii) 将所述固体沉淀物与铵盐或酸接触, 得到硅铝材料。

10 8、根据第 F 组技术方案 7 所述的复合材料, 其中, 步骤 (i) 中, 以 SiO₂
计的硅源与以 Al₂O₃ 计的铝源的摩尔比为 50-85: 50-15;

优选地, 步骤 (i) 所述混合的条件包括: 温度为 20-95°C;

优选地, 步骤 (i) 所述硅源为碱性硅源, 更优选为碱性硅溶胶、水玻
璃、硅酸钠、硅的金属醇盐碱性水解产物中的一种或多种;

15 优选地, 步骤 (i) 所述铝源为酸性铝源, 更优选为硫酸铝、氯化铝、
铝溶胶、铝的金属醇盐酸性水解产物中的一种或多种。

9、根据第 F 组技术方案 7 或 8 所述的复合材料, 其中, 步骤 (ii) 所述
碱液的加入量使得浆液的 pH 值为 8-10.5;

优选地, 步骤 (ii) 所述陈化的条件包括: 温度为 50-95°C, 时间为 1-10h;

20 优选地, 步骤 (ii) 所述碱液选自氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液
和偏铝酸钠溶液中的至少一种。

10、根据第 F 组技术方案 7-9 中任意一项所述的复合材料, 其中, 步骤
(iii) 中, 将所述固体沉淀物与铵盐接触的方式为将固体沉淀物与铵盐和水
混合进行铵交换;

25 优选地, 以干基计的固体沉淀物与铵盐、水的重量比为 1:0.05-0.1:5-30;

优选地, 所述铵交换的条件使得硅铝材料的钠含量低于 1 重量%;

进一步优选地, 所述铵交换的条件包括: 温度为 20-100°C, 交换次数为
1-3 次, 每次交换的时间为 0.5-1h;

30 优选地, 所述铵盐选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中
的至少一种。

11、根据第 F 组技术方案 7-9 中任意一项所述的复合材料, 其中, 步骤

(iii) 中, 将所述固体沉淀物与酸接触的方式为将固体沉淀物与酸和水混合进行酸处理;

优选地, 以干基计的固体沉淀物与酸、水的重量比为 1: 0.03-0.3: 5-30;

优选地, 所述酸处理的条件使得硅铝材料的钠含量低于 1 重量%;

5 进一步优选地, 所述酸处理的条件包括: 温度为 20-100°C, 时间至少为 0.5h, 更优选为 1-3h;

优选地, 所述酸选自硫酸、盐酸和硝酸中的至少一种。

12、一种催化裂化催化剂, 其特征在于, 该催化剂包括分子筛、铝基粘结剂、粘土和第 F 组技术方案 1-11 中任意一项所述的复合材料, 以所述催
10 化剂的总量为基准, 分子筛的含量为 10-70 重量%, 铝基粘结剂的含量为 5-30 重量%, 粘土的含量为 10-70 重量%, 复合材料的含量为 6-50 重量%;

所述分子筛包括第一分子筛和任选的第二分子筛, 以所述分子筛的总量为基准, 所述第一分子筛的含量为 70-100 重量%, 所述第二分子筛的含量为 0-30 重量%;

15 所述第一分子筛为 Y 型分子筛, 其中稀土元素在 Y 型分子筛中的含量为 0-20 重量%; 所述第二分子筛为具有五元环结构的分子筛。

13、根据第 F 组技术方案 12 所述的催化剂, 其中, 所述 Y 型分子筛为 HY 分子筛、REY 分子筛、基于高岭土转晶的分子筛、REHY 分子筛、USY 分子筛、REUSY 分子筛、DASY 分子筛和 REDASY 分子筛中的至少一种;

20 优选地, 所述第一分子筛为 REY 分子筛和/或稀土元素改性的基于高岭土转晶的分子筛;

进一步优选地, 所述稀土元素在基于高岭土转晶的分子筛中的含量为 10-20 重量%;

25 优选地, 所述稀土元素选自 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的至少一种, 更优选为 La。

14、根据第 F 组技术方案 12 所述的催化剂, 其中, 所述基于高岭土转晶的分子筛中, 峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度的比值为 0.76-0.89;

优选地, 所述基于高岭土转晶的分子筛中, 以晶胞常数计算得到的硅铝比与以化学法测定的硅铝比的比值为 0.87-0.93;

30 优选地, 所述基于高岭土转晶的分子筛的中大孔率为 10-20%。

15、根据第 F 组技术方案 12-14 中任意一项所述的催化剂, 其中, 所述

基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括：

(1) 将高岭土进行焙烧，得到偏高岭土，然后将所述偏高岭土与硅酸钠溶液、导向剂和碱液混合，得到混合浆液；

(2) 将所述混合浆液进行第一晶化后与固体硅胶混合，然后再进行第二晶化和干燥，得到基于高岭土转晶的分子筛。

16、根据第 F 组技术方案 15 所述的催化剂，其中，步骤 (1) 中，所述焙烧的条件包括：温度为 500-900℃，时间为 1-10h；

优选地，步骤 (1) 所述导向剂与偏高岭土的质量比为 0.01-1。

17、根据第 F 组技术方案 15 或 16 所述的催化剂，其中，步骤 (2) 中，所述第一晶化的条件包括：温度为 88-98℃，时间为 1-70h；

优选地，步骤 (2) 所述固体硅胶与偏高岭土的质量比为 0.01-1；

优选地，步骤 (2) 所述第二晶化的条件包括：温度为 88-98℃，时间为 1-20h。

18、根据第 F 组技术方案 12-17 中任意一项所述的催化剂，其中，所述具有五元环结构的分子筛选自 BEA 型分子筛、MFI 型分子筛和丝光沸石型分子筛中的至少一种，更优选为 BEA 型分子筛和/或 MFI 型分子筛；

优选地，所述 MFI 型分子筛选自含稀土的 MFI 型分子筛、含磷的 MFI 型分子筛和含铁的 MFI 型分子筛中的至少一种；

优选地，所述丝光沸石型分子筛为高硅丝光沸石型分子筛和/或低硅丝光沸石型分子筛。

19、根据第 F 组技术方案 12-18 中任意一项所述的催化剂，其中，所述铝基粘结剂选自铝溶胶、酸化铝石和金属改性铝石中的至少一种；

优选地，所述粘土为高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、准埃洛石、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。

20、一种催化裂化催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括：将分子筛、第 F 组技术方案 1-11 中任意一项所述的复合材料或形成所述复合材料的铝溶胶和硅铝材料、铝基粘结剂和粘土混合，然后依次进行干燥和焙烧，得到催化裂化催化剂；

所述分子筛、复合材料、铝基粘结剂和粘土的用量使得，以所述催化剂的总量为基准，分子筛的含量为 10-70 重量%，复合材料的含量为 6-50 重量%，铝基粘结剂的含量为 5-30 重量%，粘土的含量为 10-70 重量%；

所述分子筛包括第一分子筛和任选的第二分子筛,以所述分子筛的总量为基准,所述第一分子筛的含量为 70-100 重量%,所述第二分子筛的含量为 0-30 重量%;

所述第一分子筛为 Y 型分子筛,其中稀土元素在 Y 型分子筛中的含量为 0-20 重量%;所述第二分子筛为具有五元环结构的分子筛。

更特别地,为实现上述目的,本发明提供下述技术方案:

1. 一种催化裂化催化剂,包括: 10-70重量%的裂化活性组元、10-60重量%的粘结剂和10-70重量%的粘土,其中,所述的裂化活性组元包括5-100重量%第一Y型分子筛和0-95重量%的第二分子筛;其中,所述的基于高岭土转晶的分子筛,其氧化钠含量小于2重量%。

2. 按照技术方案1所述的催化裂化催化剂,其中,所述的基于高岭土转晶的分子筛,以X射线衍射方法测量,峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$,且与峰面积法的结晶度之比为K1, $K1=0.76-0.89$;以晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.0-5.5,且与化学法测定的硅铝比值之比为K2, $K2=0.87-0.93$,所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

3. 按照技术方案2所述的催化裂化催化剂,其中,所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。

4. 按照技术方案2-3中任一项所述的催化裂化催化剂,其中,所述的K1=0.80-0.89,例如所述的K1=0.80-0.85。

5. 按照技术方案2-4中任一项所述的催化裂化催化剂,其中,所述的K2=0.87-0.92,例如所述的K2=0.88-0.90。

6. 按照技术方案2-5中任一项所述的催化裂化催化剂,其中,所述的K1=0.77-0.88且K2=0.87-0.91。

7. 按照技术方案2-6中任一项所述的催化裂化催化剂,其中,所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为10-20%。

8. 按照技术方案2-7中任一项所述的所述的催化裂化催化剂,其中,所述的以晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.2-5.5。

9. 按照技术方案1-7中任一项所述的催化裂化催化剂,其中,所述的基于高岭土转晶的分子筛,其制备方法包括如下步骤:

(1) 在500-900℃将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土,粉碎制成粒

径小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水，制成反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0，反应原料A的配比为(1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100)

5 H₂O摩尔比；

(3) 将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1-10重量%；

(4) 将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物。

10 10. 按照前述技术方案中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛中的稀土含量以RE₂O₃计为10重量%-20重量%。

11. 按照前述技术方案中所述的催化裂化催化剂，其中，所述的第二分子筛选自八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛；例如，所述的八面沸石为HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY和REDASY
15 中的一种或几种；所述的具有五元环结构的分子筛，包括BEA结构分子筛、MFI结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种；所述粘结剂选自锆溶胶、硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、
20 累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种。

12. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备改性的基于高岭土转晶的分子筛；

(2) 使粘土、裂化活性组元和粘结剂形成浆液；所述裂化活性组
25 元包括所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛和任选的第二分子筛；

(3) 使步骤(2)得到的浆液喷雾干燥。

13. 按照技术方案12所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在500-900℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成
30 粒径小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，

制成配比为 $(1-2.5)\text{Na}_2\text{O}:(4-9)\text{SiO}_2:(40-100)\text{H}_2\text{O}$ 的反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0；

(3) 将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化，在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%；

(4) 将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物；

(5) 回收产物进行离子交换。

14. 按照技术方案9所述的催化裂化催化剂或按照技术方案13所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的导向剂的组成为：

10 $(10-17)\text{SiO}_2:(0.7-1.3)\text{Al}_2\text{O}_3:(11-18)\text{Na}_2\text{O}:(200-350)\text{H}_2\text{O}$ 。

15 15. 按照技术方案13的制备方法，其中，所述的第二硅源，其钠含量以 Na_2O 计<1重量%。

16. 按照技术方案13-15中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源为固体硅胶。

15 17. 按照技术方案16所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上，或所述的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下。

18. 按照技术方案13-17中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源为液体硅胶。

19. 按照技术方案18所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的液体硅胶中的 SiO_2 质量含量为1-30%。

20. 按照技术方案13-19中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的4-10重量%。

25 21. 按照技术方案13-20中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

22. 按照技术方案13-21中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，步骤(5)得到的离子交换产物还进行焙烧。

30 23. 按照技术方案13-22中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的离子交换包括稀土离子交换，步骤(5)得到的改性

的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以RE₂O₃计为10重量%-20重量%，氧化钠含量小于2重量%。

24. 一种催化裂化方法，包括将烃油与技术方案1-11任一项所述的催化裂化催化剂接触反应的步骤。

5 25. 前述技术方案1-11中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述催化裂化催化剂包括一种硅铝材料，其无水重量化学表达式为： $(0-1) \text{Na}_2\text{O} \cdot (15-50) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-50) \text{SiO}_2$ ，最可几孔径为10-100nm，比表面积为150-600m²/g，孔容为0.5-1.5ml/g，孔径大于10nm的孔的孔体积占总孔体积的比例为70%-98%。

10 26. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料中含有拟薄水铝石晶粒，拟薄水铝石晶粒的平均尺寸大小为1.5nm-3.5nm。

27. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料的孔容为0.8-1.5ml/g。

15 28. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料的比表面积为280-450m²/g。

29. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料的SiO₂: Al₂O₃重量比为2-4:1。

20 30. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的硅铝材料是通过下述方法制备的，所述方法包括以下步骤：

(1) 在室温至95℃下，按照SiO₂: Al₂O₃= (50-85): (50-15) 重量比例，将碱性硅源逐渐加入到酸性铝源中；

(2) 待全部碱性硅源加入到酸性铝源后，再加入碱溶液，至浆液pH值为8-10.5，再于50-95℃下陈化1-10小时；获得固体沉淀物；

25 (3) 将所述的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理，过滤得到以Na₂O计钠含量低于1重量%的硅铝材料，其中固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触之前可经过干燥或不经过干燥。

30 31. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，在所述的硅铝材料制备方法中，所述的酸性铝源选自硫酸铝、氯化铝、铝溶胶、铝的金属醇盐酸性水解产物，所述铝的金属醇盐例如异丙醇铝，仲丁醇铝，三乙醇铝等中的一种或者多种。

32. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所述的碱性硅源选自碱性硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅酯碱性水解产物,所述硅脂例如正硅酸甲酯、硅酸四乙酯、正硅酸异丙酯、正硅酸丁酯等的一种或者多种。

5 33. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所述的碱溶液为氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、偏铝酸钠溶液中的一种或者多种,进一步优选为偏铝酸钠溶液。

34. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所述的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理过
10 程包括:按固体沉淀物的干基:铵盐:H₂O=1:(0.05-0.1):(5-30)的重量比将所得固体沉淀物与含铵盐溶液在室温至100℃下接触。

35. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所说的铵盐选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或者多种。

15 36. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所述的含铵盐和/或酸的溶液为酸溶液,所说的固体沉淀物与含铵盐和/或酸的溶液接触处理是按固体沉淀物干基:
酸:H₂O=1:(0.03-0.3):(5-30)的重量比将所述固体沉淀物与酸溶液在室温至
100℃下接触至少0.5小时例如0.5-2小时,所述交换可以进行一次或多次。

20 37. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,其中,所说的酸为硫酸、盐酸或硝酸中的一种或者多种。

38. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,在所述的硅铝材料制备方法中,所说的与含铵盐和/或酸的溶液接触处理的过程进行一次或多次,每次接触0.5-1小时,直至固体沉淀物中氧化钠含量低于1重量%。

25 39. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中所述的催化裂化催化剂包括10重量%-70重量%的裂化活性组元、1重量%-20重量%硅铝材料、10重量%-60重量%的粘结剂和10重量%-70重量%的粘土;其中,所述的裂化活性组元包括25重量%-100重量%第一Y型分子筛和0-75重量%的第二分子筛;所述的第一Y型分子筛为氧化钠含量小于2重量%的原位晶化合成的Y分子筛,所述的硅铝材料为前述技术方案中任一项所述的硅铝材料。
30

40. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂,其中,所述氧化

钠含量小于2重量%的高岭土原位晶化合成的Y分子筛中含有稀土，其中的稀土含量以RE₂O₃计为10重量%-20重量%。

41. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的氧化钠含量小于2重量%的高岭土原位晶化合成的Y分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛是基于高岭土转晶的分子筛通过降低钠含量处理和/或引入稀土处理得到，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的氧化钠含量小于2重量%。

42. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，以X射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为K₁，K₁=0.76-0.89；以晶胞常数a₀测定的硅铝比值为5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为K₂、K₂=0.87-0.93，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

43. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。

44. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的K₁=0.77-0.88、且K₂=0.87-0.91。

45. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的K₁=0.80-0.89或K₁=0.80-0.85。

46. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的K₂=0.87-0.92或K₂=0.88-0.90。

47. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为10-20%。

48. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的以晶胞常数a₀测定的硅铝比值为5.2-5.5。

49. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，其制备方法包括如下步骤：

(1) 在500-900℃将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水，制成反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0，反应原料A的摩尔配比为(1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O；

(3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化1-70h后补充第二硅源得到反应原料B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的0.1-10重量%;

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物。

50. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的第二分子筛选自八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛, 例如, 所述的八面沸石为HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY和REDASY中的一种或几种, 所述的具有五元环结构的分子筛包括BEA结构分子筛、MFI结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种; 所述粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种; 所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

51. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中所述的催化裂化催化剂是通过下述的制备方法制备的, 其特征在于, 包括以下步骤:

将粘土、硅铝材料、裂化活性组元和粘结剂形成浆液, 喷雾干燥; 其中所述的硅铝材料为前述技术方案中任一项所述的硅铝材料, 所述裂化活性组元包括第一Y型分子筛和任选的第二分子筛; 所述的第一Y型分子筛为氧化钠含量小于2重量%的原位晶化合成的Y分子筛。

52. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中, 所述的第一Y型分子筛为改性的基于高岭土转晶的分子筛, 所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤:

(1) 将高岭土在500-900°C焙烧脱水转化成偏高岭土, 粉碎, 制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末;

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水, 制成配比为 $(1-2.5)\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:(4-9)\text{SiO}_2:(40-100)\text{H}_2\text{O}$ 的反应原料A, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0;

(3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化, 在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%;

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物;

(5) 将回收产物进行离子交换。

53. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的催

化裂化催化剂制备方法中，所述的导向剂的摩尔组成为：(10-17) SiO_2 ：
(0.7-1.3) Al_2O_3 ：(11-18) Na_2O ：(200-350) H_2O 。

54. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中所述的第二硅源的钠含量以 Na_2O 计<1重量%。

55. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中，所述的第二硅源为固体硅胶和/或液体硅胶。

56. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中，所述的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下，或所述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上；所述的液体硅胶中的 SiO_2 质量含量为1%-30%。

57. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的4重量%-10重量%。

58. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中，步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换；优选的，步骤(5)得到的离子交换产物还进行焙烧。

59. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的催化裂化催化剂制备方法中，所述的离子交换包括稀土离子交换，步骤(5)得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计为10重量%-20重量%，氧化钠含量小于2重量%。

60. 前述技术方案1-11中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述粘结剂包括一种锆溶胶，所述的锆溶胶包括0.5质量%-20质量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7。

61. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶胶粒大小在5nm-15nm之间，平均粒径在10nm左右（所述10nm左右是指 $10 \pm 2\text{nm}$ ），集中度90%以上。

62. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，将所述锆溶胶在 100°C 干燥6h，在 600°C 焙烧2-6小时进行热处理，所得产物单斜相和四方相共存，单斜相与四方相的比例优选为0.05-0.6:1；和/或将所述锆溶胶

在100°C干燥6h, 在800°C焙烧2-6小时进行热处理, 所得产物中ZrO₂为四方相存在。

63. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述稳定剂为有机酸, 所述稳定剂优选为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

64. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述碱阳离子为含氮的阳离子, 例如为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子, 所述的水溶性有机碱例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇铵、氢氧化单甲基三丁基铵等中的一种或多种。

65. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的碱阳离子与Zr的摩尔比为1-8。

66. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇, 所述无机酸根和/或醇与Zr的摩尔比为1-6: 1; 优选的, 所述无机酸根为硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多种, 所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

67. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述锆溶胶的pH值为2-4。

68. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述锆溶胶是通过下述的制备方法制备的, 包括如下步骤:

(1)配制锆源溶液, 以ZrO₂计锆源溶液的浓度为0.5质量%-20质量%;

(2)向所述锆源溶液中加入稳定剂, 得到第一混合溶液; 其中稳定剂与锆的摩尔比为1-6:

(3)在室温-50°C条件下, 在第一混合溶液中加入碱液, 得到锆溶胶, 其中碱液的用量使锆溶胶的pH值为1-7。

69. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 在第一混合溶液中缓慢加入碱液, 以得到澄清透明的锆溶胶; 所述的慢慢加入, 可以是滴加或者控制加入速度为0.05ml-50ml碱液/分钟/L第一混合液溶液。

70. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述锆源

为无机锆盐或者有机锆盐中的一种或者多种，所述无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的一种或者多种；所述的有机锆盐为正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、丁醇锆中的一种或者多种。

71. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述稳定剂是能与锆生成配位聚合物的有机酸，所述稳定剂优选为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸等中的至少一种，更优选为醋酸、草酸或柠檬酸中的一种或者多种。

72. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述碱液选自氨水或者水溶性有机碱的水溶液，所述水溶性有机碱例如为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵中的一种或者多种。

73. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的催化剂是一种重油裂化催化剂，按照干基质量计，包括：10质量%-60质量%的裂化活性组元，20质量%-60质量%的粘结剂，10质量%-70质量%的粘土；其中，所述的粘结剂包括1质量%-50质量%的锆溶胶，50质量%-99质量%的第二粘结剂，所述锆溶胶优选为前述技术方案中任一项的锆溶胶；优选的，所述的裂化活性组元包括70质量%-100质量%Y型分子筛和0-30质量%的第二分子筛。

74. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，第二粘结剂为铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种。

75. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的Y型分子筛中的稀土含量为0-20质量%，所述Y型分子筛的晶胞常数为2.430nm-2.480nm；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或者多种。

76. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的Y型分子筛为DASY分子筛、含稀土的DASY分子筛、USY分子筛、含稀土的USY分子筛、REY分子筛、HY分子筛、REHY分子筛、改性的高岭土原位晶化合成的Y型分子筛中的一种或者多种；所述改性的高岭土原位晶化合成的Y型分子筛的氧化钠含量小于2质量%。

77. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的Y型分子筛包括第一Y型分子筛和任选的第三Y型分子筛；其中，所述的第一Y型分子筛是基于高岭土转晶的分子筛经改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛，其氧化钠含量小于2质量%，所述的改性处理包括超稳化处理
5 理和/或离子交换处理；所述的第三Y型分子筛选自HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY和REDASY中的一种或几种。

78. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的第二分子筛选自具有五元环结构的分子筛，例如可以包括BEA结构分子筛、MFI型分子筛、丝光沸石中的一种或多种，优选BEA结构分子筛、MFI型分子筛中的一种或者多种；所述BEA结构分子筛可以无胺晶化所得，也可以由
10 模板剂法制备的分子筛焙烧后所得，例如，Beta分子筛；所述的MFI结构分子筛包括含稀土的MFI分子筛、含磷的MFI分子筛、含铁的MFI分子筛至少一种；所述的丝光沸石包括高硅丝光沸石或者低硅丝光沸石中的至少一种。

79. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基
15 于高岭土转晶的分子筛，以X射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为K1， $K1=0.76-0.89$ ；以晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为K2， $K2=0.87-0.93$ ，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

80. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的峰
20 高法的结晶度 $\geq 80\%$ 。

81. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的
 $K1=0.80-0.89$ ，例如，所述的 $K1=0.80-0.85$ 。

82. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的
 $K2=0.87-0.92$ ，例如，所述的 $K2=0.88-0.90$ 。

25 83. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的
 $K1=0.77-0.88$ 且 $K2=0.87-0.91$ 。

84. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为10-20%。

85. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的以
30 晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.2-5.5。

86. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基

于高岭土转晶的分子筛，其制备方法包括如下步骤：

(1) 在500-900℃将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水，
5 制成反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0，反应原料A的
配比为 (1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O摩尔比；

(3) 将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化1-70h后补充第二硅源得到反应
原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1-10质量%；

(4) 将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物。

10 87. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的改
性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分
子筛的稀土含量以RE₂O₃计为10质量%-20质量%。

88. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述重油
裂化催化剂的制备方法，包括将所述锆溶胶、第二粘结剂、粘土、裂化活性
15 组元以及水形成混合物，喷雾干燥，所述的裂化活性组元包括分子筛，所述
的分子筛包括Y型分子筛和任选的第二分子筛。

89. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的重
油裂化催化剂制备方法中，所述的第二粘结剂包括铝溶胶和酸化铝石，所述
重油裂化催化剂制备方法包括以下步骤：

20 (S1)将锆溶胶和铝溶胶先混合形成第一溶胶，优选的，控制所述第一溶
胶的pH值为2.5-3.5；

(S2)分别制备粘土浆液和裂化活性组元浆液；

(S3)将粘土浆液、裂化活性组元浆液、所述第一溶胶、酸化铝石混合，
分散均匀（例如搅拌、均质、研磨），得到第二胶体混合物；

25 (S4)将步骤(S3)得到的第二胶体混合物喷雾干燥。

90. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中在所述的重
油裂化催化剂制备方法中，所述的Y型分子筛包括改性的基于高岭土转晶的
分子筛，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在500-900℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径
30 小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制

成配比为 (1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O 的反应原料A, 其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0;

(3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化, 在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B, 其中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的0.1质量%-10质量%;

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物;

(5) 回收产物进行离子交换和/或超稳化处理。

91. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 所述的导向剂的组成为: (10-17) SiO₂: (0.7-1.3) Al₂O₃: (11-18) Na₂O: (200-350) H₂O。

92. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 所述的第二硅源, 其钠含量以Na₂O计<1质量%。

93. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 所述的第二硅源为固体硅胶; 其中, 所述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm, 或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm, 或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上, 或所述的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下。

94. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 所述的第二硅源为液体硅胶, 所述的液体硅胶中的SiO₂质量含量为1-30%。

95. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 均以氧化硅计, 所述的第二硅源占总投料硅量的4-10质量%。

96. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

97. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 步骤(5)得到的产物还进行焙烧。

98. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中在所述的重油裂化催化剂制备方法中, 所述的离子交换包括稀土离子交换, 步骤(5)得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以RE₂O₃计为10质量%-20质量%, 氧化钠含量小于2质量%。

99. 前述技术方案1-11中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述催化剂是一种抗金属污染的催化裂化催化剂，以所述催化裂化催化剂的干基重量为基准，包括：10-70重量%的裂化活性组元、1-20重量%氧化锆粘结剂、1-20重量%的硅溶胶粘结剂，0-50%氧化铝基粘结剂和10-70重量%的粘土。

100. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的氧化锆粘结剂为锆溶胶，所述锆溶胶包括0.5重量%-20重量%例如5-15重量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7。

101. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶胶粒大小在5nm-15nm之间，平均粒径在 10 ± 2 nm，集中度90%以上。

102. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，将所述锆溶胶在100°C干燥6h，在600°C焙烧2-6小时进行热处理，所得产物单斜相和四方相共存，单斜相与四方相的比例优选为0.05-0.6:1；和/或将所述锆溶胶在100°C干燥6h，在800°C焙烧2-6小时进行热处理，所得产物中 ZrO_2 为以四方相存在。

103. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的锆溶胶中，所述稳定剂为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸等中的一种或多种。

104. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的锆溶胶中，所述碱阳离子为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子，所述的水溶性有机碱为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙醇胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵等中的一种或多种。

105. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的锆溶胶中，所述的碱阳离子与Zr的摩尔比为1-8。

106. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的锆溶胶中，所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇，所述无机酸根和/或醇与Zr的摩尔比为1-6；所述无机酸根例如硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多

种；所述的醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

107. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶的pH值为1.5-5优选为2-3。

108. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅溶胶的pH值为1.5-3.5，硅溶胶粒子大小为2nm-20nm；所述硅溶胶中，SiO₂的含量优选为5重量%-15重量%；一种实施方式，所述的硅溶胶为水玻璃直接酸化法制备的硅溶胶，所述硅溶胶的pH值=1.5-3。

109. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述氧化铝粘结剂为铝溶胶、酸化铝石、磷和/或金属改性铝石中的一种或者多种。

110. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的裂化活性组元包括70重量%-100重量%的Y型分子筛和0-30重量%的第二分子筛；所述的Y型分子筛的晶胞常数2.430nm-2.480nm，以RE₂O₃计的稀土含量为0-20重量%；所述的第二分子筛为具有五元环结构的分子筛；所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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。

111. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的Y型分子筛是基于高岭土转晶的分子筛经改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛，其氧化钠含量小于2重量%，所述的改性处理包括超稳化处理和/或离子交换处理。

112. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，以X射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为K₁，K₁=0.76-0.89；以晶胞常数a₀测定的硅铝比值为5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为K₂，K₂=0.87-0.93，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。

113. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的峰高法的结晶度 $\geq 80\%$ 。

114. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛的K₁=0.77-0.88且K₂=0.87-0.91。

115. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为10-20%。

116. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基

于高岭土转晶的分子筛以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值为5.2-5.5。

117. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的催化裂化催化剂制备过程中，先将氧化锆粘结剂和所述硅溶胶粘结剂混合，然后再与裂化活性组元、粘土以及氧化铝基粘结剂混合。

- 5 118. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计为10重量%-20重量%。

119. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述催化裂化催化剂是通过下述方法制备的，所述的制备方法包括：

- 10 形成锆溶胶和硅溶胶的混合物；锆溶胶和硅溶胶的混合物、裂化活性组分、粘土和任选的氧化铝粘结剂形成浆液；喷雾干燥；所述的裂化活性组元包括Y型分子筛和任选的第二分子筛。

120. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，包括以下步骤：

- 15 (s1)锆溶胶和硅溶胶混合，优选的，控制混合物的pH值为2.5-3.5；
(s2)制备粘土浆液；
(s3)制备分子筛浆液；
(s4)将粘土浆液、分子筛浆液、步骤(s1)得到的混合物、氧化铝粘结剂混合；
20 (s5)将步骤(s4)得到的浆液分散均匀，喷雾干燥。

121. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶的制备方法包括如下步骤：

- (1)配制锆源溶液，以 ZrO_2 计锆源溶液的浓度为0.5重量%-20重量%例如5-15重量%；
25 (2)向所述锆源溶液液中加入稳定剂，在室温至90°C下搅拌0.5-3小时，得到第一混合溶液；其中稳定剂与锆的摩尔比为1-6；
(3)在室温-50°C条件下，在第一混合溶液中加入碱液，得到锆溶胶，其中碱液的用量使锆溶胶的pH值为1-7。

122. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶制备方法中，在第一混合溶液中缓慢加入碱液，得到澄清透明的锆溶胶；
30 所述的慢慢加入为滴加或者控制碱液加入速度为0.05ml-50ml碱液/分钟/L第

一混合溶液；优选的，所加碱液的量使锆溶胶pH值为1.5-5例如为2-3。

123. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆源为无机锆盐或者有机锆盐中的一种或者多种，所述无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的一种或多
5 种；所述的有机锆盐为正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆、丁醇锆中的一种或多
种。

124. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述稳定剂为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

10 125. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述碱液选自氨水或者水溶性有机碱的水溶液，所述水溶性有机碱例如为甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、
15 氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇铵、氢氧化单甲基三丁基铵中的一种或多种。

126. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述Y型分子筛包括改性的基于高岭土转晶的分子筛，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在500-900°C焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径
20 小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为(1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O的反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的重量比为0.01-1.0；

(3) 将反应原料A在88-98°C搅拌下晶化，在晶化时间达到1-70h后补充
25 第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%；

(4) 将反应原料B在88-98°C搅拌下晶化并回收产物，得到基于高岭土转晶的分子筛；

(5) 回收得到的所述基于高岭土转晶的分子筛进行离子交换和/或超稳
30 化处理。

127. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的

导向剂的组成为：(10-17) SiO₂：(0.7-1.3) Al₂O₃：(11-18) Na₂O：(200-350) H₂O。

128. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的第二硅源，其钠含量以Na₂O计<1重量%，均以氧化硅计，所述的第二硅源
5 占总投料硅量的4-10重量%。

129. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法中，所述的第二硅源为固体硅胶和/或液体硅胶；其中，所述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上，或所述
10 的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下，所述的液体硅胶中的SiO₂重量含量为1-30%。

130. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

131. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，其中，
15 所述的离子交换包括稀土离子交换，步骤(5)得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以RE₂O₃计为10重量%-20重量%，氧化钠含量小于2重量%。

132. 前述技术方案1-11中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述催化剂是一种多产低碳烯烃的催化裂解催化剂，包括：以干基计10重量
20 %-60重量%的裂化活性组元，以干基计20重量%-60重量%的粘结剂，以干基计0重量%-70重量%的第二粘土；其中，以所述粘结剂的干基重量为基准，按照干基计，所述的粘结剂包括1重量%-50重量%的锆溶胶、50重量%-99重量%的磷铝无机粘结剂和0-45重量%的第三粘结剂；

所述的裂化活性组元包括第一分子筛和任选的第二分子筛，所述第一分子筛为五元环结构分子筛；按照干基计，所述裂化活性组元中第一分子筛占
25 70%以上；优选的，所述裂化活性组元中含有70-100重量%第一分子筛，0-30重量%的第二分子筛；

所述锆溶胶：包括0.5质量%-20质量%的ZrO₂、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7；

30 所述的磷铝无机粘结剂，含有以Al₂O₃计15-40重量%氧化铝源组分、以P₂O₅计45-80重量%的磷组分以及以干基计0-40重量%第一粘土，其P/Al重量

比为1-6, pH值为1-3.5, 固含量为15-60重量%。

133. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述第三粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、硅铝凝胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种。

5 134. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的第一分子筛为MFI结构分子筛、BEA结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种。

135. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的第二分子筛为Y型分子筛, 所述Y型分子筛中的稀土含量为0-20重量%优选0-12重量%。

10 136. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的Y型分子筛为DASY分子筛、含稀土的DASY分子筛、USY分子筛、含稀土的USY分子筛、REY分子筛、HY分子筛、REHY分子筛、改性的高岭土原位晶化合成的Y型分子筛中的一种或多种。

15 137. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的第二分子筛为离子改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛; 以所述催化裂解催化剂的重量为基准, 所述催化裂解催化剂中所述离子改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛的含量优选为1-10重量%。

138. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的第二粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、累托土、
20 海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种; 所述的第一粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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, 所述的第一粘土优选为高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托土、蒙脱土以及硅藻土中的一种或几种。

25 139. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述的磷铝无机粘结剂制备方法包括:

(1) 将氧化铝源、第一粘土与水打浆分散成固含量为8-45重量%的浆液; 所述的氧化铝源为能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝, 以干基计的第一粘土与以 Al_2O_3 计的氧化铝源的重量比为0-40:15-40;

30 (2) 搅拌下往步骤(1)得到的浆液中按照 $P/Al=1-6$ 的重量比例加入浓磷酸; 其中所述浓磷酸的浓度例如为50-98重量%。

(3) 将步骤(2)得到的浆液于50-99℃温度下反应15-90分钟。

140. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的磷铝无机粘结剂包含15-35重量%源自所述氧化铝源的 Al_2O_3 ，50-75重量% P_2O_5 和以干基计0-35重量%的第一粘土例如5-30重量%的第一粘土。

141. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的P/Al重量比为2-5。

142. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的氧化铝源为 ρ -氧化铝、 χ -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、湃铝石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的一种或多种。

143. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶胶粒大小在5nm-15nm之间，平均粒径在 $10 \pm 2\text{nm}$ ，集中度在90%以上。

144. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，将所述锆溶胶在 100°C 干燥6h，在 600°C 焙烧2-6小时进行热处理，所得产物单斜相和四方相共存，单斜相与四方相的比例优选为0.05-0.6:1；和/或将所述锆溶胶在 100°C 干燥6h，在 800°C 焙烧2-6小时进行热处理，所得产物中 ZrO_2 以四方相存在。

145. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述稳定剂为乙醇酸、草酸、醋酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸中的一种或多种。

146. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述碱阳离子为铵离子或者水溶性有机碱水解形成的含氮的阳离子，所述的水溶性有机碱例如甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺、氢氧化单甲基三丁基铵等中的一种或多种。

147. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的碱阳离子与Zr的摩尔比为1-8。

148. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的锆溶胶还含有无机酸根和/或醇，所述无机酸根和/或醇与Zr的摩尔比为1-6:1；优选的，所述无机酸根为硫酸根、氯离子、硝酸根中的一种或多种，所

述的醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种或多种。

149. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶的pH值为2-4。

150. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶由包括如下步骤的制备方法制得：

(1)配制锆源溶液，以ZrO₂计锆源溶液的浓度为0.5质量%-20质量%；

(2)向所述锆源溶液中加入稳定剂，得到第一混合溶液；其中稳定剂与锆的摩尔比为1-6；

(3)在室温-50℃条件下，在第一混合溶液中加入碱液，得到锆溶胶，其中碱液的用量使锆溶胶的pH值为1-7。

151. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述的所述改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：

(1) 将高岭土在500-900℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末；

(2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为(1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100) H₂O的反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0；

(3) 将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化，在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%；

(4) 将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物，得到基于高岭土转晶的分子筛；

(5) 得到基于高岭土转晶的分子筛进行离子交换和/或超稳化处理。

152. 前述技术方案1-11中任一项所述催化裂化催化剂，其中所述催化裂化催化剂含有一种复合材料，该复合材料包括锆溶胶和硅铝材料，以所述复合材料的总量为基准，以干基计，锆溶胶的含量为30-80重量%，硅铝材料的含量为20-70重量%。

153. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶的胶粒大小在5-15nm之间，平均粒径为8-12nm，集中度在90%以上。

154. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述锆溶胶的制备方法包括：

(a) 将含有锆源的溶液与酸混合，得到第一混合液；

(b) 向所述第一混合液中加入碱液，得到锆溶胶。

155. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(a)中，以 ZrO_2 计，所述含有锆源的溶液的浓度为0.5-20重量%；

5 优选地，步骤(a)以Zr元素计的含有锆源的溶液与酸的摩尔比为1:1-6；

优选地，步骤(a)所述混合的条件包括：温度为20-90℃，时间为0.5-3h；

优选地，步骤(a)所述酸为有机酸，更优选为乙醇酸、醋酸、草酸、丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、衣康酸和柠檬酸中的至少一种，进一步优选为醋酸和/或柠檬酸；

10 优选地，所述锆源为无机锆盐和/或有机锆盐；

进一步优选地，所述无机锆盐选自四氯化锆、氧氯化锆、醋酸锆、硝酸锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆和碳酸氧锆中的至少一种；

进一步优选地，所述有机锆盐选自正丙醇锆、异丙醇锆、乙醇锆和丁醇锆中的至少一种。

15 156. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(b)所述碱液的加入量使得锆溶胶的pH值为1-7，优选为1.5-5，进一步优选为2-3；

优选地，步骤(b)所述碱液为氨水和/或水溶性有机碱；

进一步优选地，所述水溶性有机碱选自甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、甲醇胺、二甲醇胺、三甲醇胺、三乙基胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、
20 N-甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四异丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化单甲基三乙基铵、氢氧化单甲基三乙醇胺和氢氧化单甲基三丁基铵中的至少一种。

157. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料的表达式以氧化物的重量比计为 $(0-1)Na_2O \cdot (15-50)Al_2O_3 \cdot (85-50)$
25 SiO_2 ；

优选地，所述硅铝材料的平均孔径为10-100nm，比表面积为150-600m²/g，孔容为0.5-1.5cm³/g。

158. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述硅铝材料的制备方法包括：

30 (i) 将硅源与铝源混合，得到含有硅源和铝源的混合物；

(ii) 向所述含有硅源和铝源的混合物中加入碱液，得到浆液，然后将

所述浆液进行陈化，得到固体沉淀物；

(iii) 将所述固体沉淀物与铵盐或酸接触，得到硅铝材料。

159. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(i)中，以SiO₂计的硅源与以Al₂O₃计的铝源的摩尔比为50-85：50-15；

5 优选地，步骤(i)所述混合的条件包括：温度为20-95℃；

优选地，步骤(i)所述硅源为碱性硅源，更优选为碱性硅溶胶、水玻璃、硅酸钠、硅的金属醇盐碱性水解产物中的一种或多种；

优选地，步骤(i)所述铝源为酸性铝源，更优选为硫酸铝、氯化铝、铝溶胶、铝的金属醇盐酸性水解产物中的一种或多种。

10 160. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(ii)所述碱液的加入量使得浆液的pH值为8-10.5；

优选地，步骤(ii)所述陈化的条件包括：温度为50-95℃，时间为1-10h；

优选地，步骤(ii)所述碱液选自氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液和偏铝酸钠溶液中的至少一种。

15 161. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(iii)中，将所述固体沉淀物与铵盐接触的方式为将固体沉淀物与铵盐和水混合进行铵交换；

优选地，以干基计的固体沉淀物与铵盐、水的重量比为1：0.05-0.1：5-30；

优选地，所述铵交换的条件使得硅铝材料的钠含量低于1重量%；

20 进一步优选地，所述铵交换的条件包括：温度为20-100℃，交换次数为1-3次，每次交换的时间为0.5-1h；

优选地，所述铵盐选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的至少一种。

25 162. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，步骤(iii)中，将所述固体沉淀物与酸接触的方式为将固体沉淀物与酸和水混合进行酸处理；

优选地，以干基计的固体沉淀物与酸、水的重量比为1：0.03-0.3：5-30；

优选地，所述酸处理的条件使得硅铝材料的钠含量低于1重量%；

30 进一步优选地，所述酸处理的条件包括：温度为20-100℃，时间至少为0.5h，更优选为1-3h；

优选地，所述酸选自硫酸、盐酸和硝酸中的至少一种。

163. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，该催化剂包括分子筛、铝基粘结剂、粘土和前述的复合材料，以所述催化剂的总量为基准，分子筛的含量为10-70重量%，铝基粘结剂的含量为5-30重量%，粘土的含量为10-70重量%，复合材料的含量为6-50重量%；

5 所述分子筛包括第一分子筛和任选的第二分子筛，以所述分子筛的总量为基准，所述第一分子筛的含量为70-100重量%，所述第二分子筛的含量为0-30重量%；

所述第一分子筛为Y型分子筛，其中稀土元素在Y型分子筛中的含量为0-20重量%；所述第二分子筛为具有五元环结构的分子筛。

10 164. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述Y型分子筛为HY分子筛、REY分子筛、基于高岭土转晶的分子筛、REHY分子筛、USY分子筛、REUSY分子筛、DASY分子筛和REDASY分子筛中的至少一种；

优选地，所述第一分子筛为REY分子筛和/或稀土元素改性的基于高岭土转晶的分子筛；

15 进一步优选地，所述稀土元素在基于高岭土转晶的分子筛中的含量为10-20重量%；

优选地，所述稀土元素选自La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu中的至少一种，更优选为La。

20 165. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛中，峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度的比值为0.76-0.89；

优选地，所述基于高岭土转晶的分子筛中，以晶胞常数计算得到的硅铝比与以化学法测定的硅铝比的比值为0.87-0.93；

25 优选地，所述基于高岭土转晶的分子筛的中大孔率为10-20%。

166. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括：

(1) 将高岭土进行焙烧，得到偏高岭土，然后将所述偏高岭土与硅酸钠溶液、导向剂和碱液混合，得到混合浆液；

30 (2) 将所述混合浆液进行第一晶化后与固体硅胶混合，然后再进行第二晶化和干燥，得到基于高岭土转晶的分子筛。

167. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 步骤(1)中, 所述焙烧的条件包括: 温度为500-900°C, 时间为1-10h;

优选地, 步骤(1)所述导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1。

168. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 步骤(2)中, 所述第一晶化的条件包括: 温度为88-98°C, 时间为1-70h;

优选地, 步骤(2)所述固体硅胶与偏高岭土的质量比为0.01-1;

优选地, 步骤(2)所述第二晶化的条件包括: 温度为88-98°C, 时间为1-20h。

169. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述具有五元环结构的分子筛选自BEA型分子筛、MFI型分子筛和丝光沸石型分子筛中的至少一种, 更优选为BEA型分子筛和/或MFI型分子筛;

优选地, 所述MFI型分子筛选自含稀土的MFI型分子筛、含磷的MFI型分子筛和含铁的MFI型分子筛中的至少一种;

优选地, 所述丝光沸石型分子筛为高硅丝光沸石型分子筛和/或低硅丝光沸石型分子筛。

170. 前述技术方案中任一项所述催化裂化催化剂, 其中, 所述铝基粘结剂选自铝溶胶、酸化铝石和金属改性铝石中的至少一种;

优选地, 所述粘土为高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、准埃洛石、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。

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实例中, 在没有特别说明的情况下, 使用的各种原料均可从商业渠道获得。

催化剂制备例中使用的原料规格如下:

25 DASY 分子筛: 中国石化催化剂齐鲁分公司, Na₂O 含量为 1.02 重量%, 稀土含量(以 RE₂O₃ 计)为 2.3 重量%, 硅铝比(SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比)为 10.4。

REY 分子筛: 中国石化催化剂齐鲁分公司产品, 稀土含量(以 RE₂O₃ 计)为 16-17.6 重量%;

30 SOY-8 分子筛: 齐鲁催化剂分公司, 稀土含量(以 RE₂O₃ 计)为 8 重量%。

ZRP-1 分子筛: 齐鲁催化剂分公司, P₂O₅ 的含量为 5 质量%;

ZSP-3 分子筛: 中国石化催化剂齐鲁分公司, P_2O_5 的含量为 3.02 重量%, (SiO_2/Al_2O_3) 为 45, Na_2O 含量为 0.02 重量%。

β 分子筛: 齐鲁催化剂分公司, 硅铝比($SiO_2: Al_2O_3$ 摩尔比)25。

氨水: 国药集团, 分析纯, 28 重量%。

5 八水氧氯化锆: 商购自 Aldrich 公司, 分析纯, 98.5%;

冰醋酸: 国药集团, 分析纯, 99 重量%。

草酸: 国药集团, 分析纯, 99 质量%;

醋酸: 国药集团, 分析纯, 99%;

高岭土: 固含量 75 重量%, 中国高岭土有限公司(苏州)生产;

10 硫酸铝: 国药集团, 分析纯, 99%;

铝溶胶: 中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司产品, 固含量 23-25 重量%。

拟薄水铝石(简称铝石): 山东铝业公司产品, 固含量 65-75 重量%;

氢氧化钠: 国药集团, 分析纯, 99 质量%;

15 三乙醇胺: 国药集团, 分析纯, 99 重量%

水玻璃: 齐鲁催化剂分公司, SiO_2 250g/L。

盐酸: 国药集团, 分析纯, 36 重量%

氧氯化锆: 商购自 Aldrich 公司, 分析纯, 含量 98.5 重量%;

异丙醇锆: 国药集团, 分析纯, 99 重量%

20 氮气吸附法(GB/T5816-1995)测定比表面积; 氮气吸附法(RIPP151-90)测定孔体积, 氮气吸附法测定中孔直径大于 0.8nm 的孔定义为中大孔, 中大孔率的计算公式为 $(V_{\text{总孔}} - V_{\text{微孔}}) / V_{\text{总孔}} \times 100\%$ 。

催化剂和分子筛等中的元素含量由 XRF 测定, 比表面积、孔容均采用低温氮吸附-脱附法进行测定。

25 晶胞常数 a_0 根据 RIPP145-90 标准方法测定。骨架硅铝比是由晶胞常数 a_0 (埃)、根据下式计算得到: SiO_2/Al_2O_3 (摩尔比) $= 2 \times (25.858 - a_0) / (a_0 - 24.191)$ 。

实施例 1 中复合材料中 NaY 沸石的含量按照 RIPP146-90 标准方法测定(RIPP 标准方法见《石油化工分析方法(RIPP 试验方法)》, 杨翠定等编, 科学出版社, 1990 年出版, 下同)。

30 催化剂的磨损指数分别采用《石油化工分析方法, RIPP 试验方法》(杨翠定编, 科学出版社, 1990 年出版)中的 RIPP28-90、RIPP29-90 方法测定。

晶粒的平均尺寸大小, 随机测量 50 个晶粒的尺寸大小, 取其算术平均值。

导向剂的制备

取 250 公斤硅酸钠溶液(含 20.05 重量%的 SiO_2 、6.41 重量%的 Na_2O)，
30℃、快速搅拌下缓慢加入 120 公斤偏铝酸钠溶液(含 3.15 重量%的 Al_2O_3 ，
5 21.1 重量%的 Na_2O)，搅拌 1 小时，20℃老化 48 小时，得到导向剂。导向
剂组成为 $16\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{SiO}_2 : 320\text{H}_2\text{O}$ 。

基于高岭土转晶的分子筛的制备

沸石材料 A

10 100 公斤粉碎后的偏高岭土粉末，搅拌下加入 400 公斤硅酸钠溶液（含
20.05 重量%的 SiO_2 ，6.41 重量%的 Na_2O ）、60 公斤导向剂和 100 公斤浓度
为 5 重量%的氢氧化钠溶液。升温至 95℃恒温搅拌，8 小时后加入 10 公斤
固体硅胶（青岛海洋化工集团特种硅胶厂，A 型），再晶化 12 小时，加料和
晶化时搅拌转速为 400 转/分钟。晶化结束后，将晶化罐急冷，过滤，水洗至
15 洗液 pH 值小于 10。120℃干燥 2 小时，得到沸石材料 A。

以 X 射线衍射方法测量沸石材料 A，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度
与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞
常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见
表 1 所示。

20 沸石材料 B

100 公斤粉碎后的偏高岭土粉末，搅拌下加入 380 公斤硅酸钠溶液（含
20.05 重量%的 SiO_2 ，6.41 重量%的 Na_2O ）、60 公斤导向剂和 100 公斤浓度
为 5 重量%的氢氧化钠溶液。升温至 93℃恒温搅拌，8 小时后加入 15 公斤
固体硅胶（青岛海洋化工集团特种硅胶厂，A 型），再晶化 14 小时，加料和
25 晶化时搅拌转速为 400 转/分钟。晶化结束后，将晶化罐急冷，过滤，水洗至
洗液 pH 值小于 10。120℃干燥 2 小时，得到沸石材料 B。

以 X 射线衍射方法测量沸石材料 B，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度
与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞
常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见
30 表 1 所示。

沸石材料 C

100 公斤粉碎后的偏高岭土粉末，搅拌下加入 360 公斤硅酸钠溶液（含
20.05 重量%的 SiO_2 ，6.41 重量%的 Na_2O ）、60 公斤导向剂和 100 公斤浓度

为 5 重量%的氢氧化钠溶液。升温至 95℃恒温搅拌，8 小时后加入 20 公斤固体硅胶（青岛海洋化工集团特种硅胶厂，A 型），再晶化 16 小时，加料和晶化时搅拌转速为 400 转/分钟。晶化结束后，将晶化罐急冷，过滤，水洗至洗液 pH 值小于 10。120℃干燥 2 小时，得到沸石材料 C。

- 5 以 X 射线衍射方法测量沸石材料 C，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见表 1 所示。

沸石材料 D（对比）

- 10 本对比例说明两种硅源一次性加入反应体系的情况。

100 公斤粉碎后的偏高岭土粉末，搅拌下加入 400 公斤硅酸钠溶液（含 20.05 重量%的 SiO_2 ，6.41 重量%的 Na_2O ）、60 公斤导向剂、105 公斤浓度为 5 重量%的氢氧化钠溶液、和 10 公斤固体硅胶（青岛海洋化工集团特种硅胶厂，A 型）。升温至 94℃恒温搅拌，晶化 24 小时，加料和晶化时搅拌
15 转速为 400 转/分钟。晶化结束后，将晶化罐急冷，过滤，水洗至洗液 pH 值小于 10。120℃干燥 2 小时，得到沸石材料 D。

- 以 X 射线衍射方法测量沸石材料 D，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见表 1 所示。沸石材料 D 结晶度低，有杂晶。

沸石材料 E（对比）

本对比例说明没有加入第二硅源的情况。

- 100 公斤粉碎后的偏高岭土粉末，搅拌下加入 400 公斤硅酸钠溶液（含 20.05 重量%的 SiO_2 、6.41 重量%的 Na_2O ）、60 公斤导向剂、100 公斤浓度为
25 5 重量%的氢氧化钠溶液。升温至 94℃恒温搅拌，晶化 24 小时，加料和晶化时搅拌转速为 400 转/分钟。晶化结束后，将晶化罐急冷，过滤，水洗至洗液 pH 值小于 10。120℃干燥 2 小时，得到沸石材料 E。

- 以 X 射线衍射方法测量沸石材料 E，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞
30 常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见表 1 所示。沸石材料 E 结晶度不差，但硅铝比偏低。

沸石材料 F（对比）

本对比例说明按照 CN101468803A 的方法制备的 NaY 分子筛。

将 189mL 去离子水、86.6g 导向剂、130mL 硫酸铝溶液（长岭炼油化工厂催化剂厂产品，比重 1.28， Al_2O_3 含量 88.2g/L）和 100mL 低偏铝酸钠溶液（长岭炼油化工厂催化剂厂产品，比重 1.23， Al_2O_3 含量 102g/L， Na_2O 含量 151.9g/L）加到 401mL 硅酸钠中，经强烈搅拌 30 分钟，于 100℃静置晶化 5 33h，回收得到产物，记为沸石材料 F。

以 X 射线衍射方法测量沸石材料 F，峰高法的结晶度、峰高法的结晶度与峰面积法的结晶度之比的 K1 值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值、以晶胞常数 a_0 测定的硅铝比值与化学法测定的硅铝比值之比的 K2 值、中大孔率见表 1 所示。

10 表 1

沸石材料	结晶度（峰高法）	K1	晶胞常数 a_0 , 埃	骨架硅铝比	K2	中大孔率%
A	78.9	0.880	24.65	5.27	0.886	20
B	79.6	0.860	24.64	5.43	0.880	20
C	81.9	0.868	24.64	5.43	0.889	15
D	40.8	0.758	24.64	5.43	0.896	20
E	77.8	0.855	24.69	4.68	0.985	15
F	88.1	0.926	24.66	5.11	0.937	10

硅铝材料

硅铝材料 A

在室温(25℃)下，搅拌下，按照 SiO_2 : Al_2O_3 = 75:25 的重量比列将水玻璃溶液（ SiO_2 浓度 250g/L）逐滴加入到硫酸铝溶液（硫酸铝溶液以 Al_2O_3 计浓度为 90 g/L）中；加完后再加入氢氧化钠溶液（浓度 300g/L），至浆液 pH 值为 10, 再在 50℃下陈化 6 小时。将得到的固体沉淀物于 120℃干燥 6h，然后再用氯化铵溶液（浓度 50g/L）洗涤，过滤得到钠含量低于 1%的硅铝材料 A。其元素分析化学重量组成为 $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 74.8\text{SiO}_2$ ；比表面积 20 $324\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $1.26\text{cm}^3/\text{g}$ ，孔径大于 10nm 占比 82%，材料中拟薄水铝石晶粒平均尺寸大小为 2.2nm，可几孔径为 33.2nm。

硅铝材料 B

在 50℃、搅拌下，按照 SiO_2 : Al_2O_3 = 60:30 的重量比列将水玻璃溶液(SiO_2 浓度 250g/L)逐滴加入到硫酸铝溶液(硫酸铝溶液以 Al_2O_3 计浓度为 90 g/L) 25 中。加完后再加入氢氧化钠溶液（浓度 300 g/L），至浆液 pH 值为 9.5，再在 70℃下陈化 8 小时。将得到的固体沉淀物 120℃干燥 6h，然后再用氯化铵溶

液洗涤，过滤得到钠含量低于 1 重量%的硅铝材料 B。其元素分析化学重量组成为 $0.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 25.2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59.7\text{SiO}_2$ ；比表面积 $331\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $1.30\text{cm}^3/\text{g}$ ，孔径大于 10nm 占比 75%，材料中拟薄水铝石晶粒 2.8nm ，可几孔径为 26.4nm 。

硅铝材料 C（对比）

- 5 (1)以浓度为 $90\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和浓度为 $102\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 、苛性比为 2.5 的 NaAlO_2 溶液为反应原料，采用并流成胶方式，剧烈搅拌下进行混合成胶，控制体系温度为 40°C ，体系 pH 值 = 9.0，收集计量成胶浆液；(2)在搅拌下按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ 的重量比向成胶浆液中加入浓度为 $60\text{gSiO}_2/\text{L}$ 的水玻璃，升温至 60°C 陈化 3 小时，得到第一固体沉淀物；(3)将
- 10 所述第一固体沉淀物按其沉淀物干基：铵盐： $\text{H}_2\text{O} = 1:0.5:12$ 的重量比加入 NH_4Cl 和去离子水，在 60°C 下对沉淀物进行离子交换去除钠离子，交换重复进行一次，每次 0.5 小时，至氧化钠含量低于 0.3%，得到第二固体沉淀物；(4)然后将所得第二固体沉淀物按沉淀物干基： $\text{H}_2\text{O} = 1:8$ 的重量比与水混合打浆，并按 $\text{P}_2\text{O}_5:\text{MgO}:\text{材料干基} = 0.033:0.022:1$ 的重量比加入磷
- 15 酸和硝酸镁，再于 80°C 下反应 1 小时，过滤水洗后于 120°C 下干燥 10 小时即得硅铝材料 C，其具有拟薄水铝石结构，元素分析化学组成为 $0.12\text{Na}_2\text{O}\cdot 65.1\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 28.2\text{SiO}_2\cdot 3.2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2.1\text{MgO}$ ；比表面积 $391\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.97\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径 9.9nm 。

硅铝材料 D（对比）

- 20 (1)以浓度为 $90\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和浓度为 25 重量%的氨水为反应原料，采用并流成胶方式，剧烈搅拌下将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和氨水进行混合成胶，控制体系温度为 40°C ，体系 pH 值 = 9.5，收集计量成胶浆液；(2)并在搅拌条件下按照 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2.6$ 的重量比向成胶浆液中加入浓度为 $102\text{gSiO}_2/\text{L}$ 的水玻璃，升温至 70°C 陈化 2 小时，得到第一固体沉淀物；(3)
- 25 将所述第一固体沉淀物按其沉淀物干基：铵盐： $\text{H}_2\text{O} = 1:0.8:15$ 的重量比，在 60°C 下对固体沉淀物进行离子交换除去钠离子，将氧化钠洗至 0.3%，得到第二固体沉淀物；(4)按第二固体沉淀物的沉淀物(滤饼)重新加水打浆，再按并按 P_2O_5 ：第二固体沉淀物的沉淀物干基 = 0.05:1 的重量比与磷酸混合，升温至 60°C 搅拌 1 小时，过滤后于 120°C 下干燥 10 小时即得硅铝材料 D，
- 30 其具有拟薄水铝石结构，元素分析化学组成为 $0.12\text{Na}_2\text{O}\cdot 62.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 31.7\text{SiO}_2\cdot 5.0\text{P}_2\text{O}_5$ ；比表面积 $413\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.97\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径 9.4nm 。

锆溶胶

锆溶胶 A

向烧杯中加入 130g 去离子水，然后加入 125g 的氧氯化锆，搅拌 10 分钟，加入 93g 醋酸，搅拌 30 分钟，得到混合溶液；然后用蠕动泵向上述溶
5 液中慢慢加入氨水，泵速（即氨水的加料速度）控制在 5mL/分钟，控制所得产物的 pH 值为 2.5，得到澄清透明的锆溶胶 A。

基于本发明制备得到的锆溶胶 A 的 TEM 图，所得锆溶胶的胶粒大小在 5-15nm 之间，平均粒径在 10nm 左右，集中度在 90% 以上。

锆溶胶 B

10 向烧杯中加入 130g 去离子水，然后加入 125g 的氧氯化锆，搅拌 10 分钟，加入 70g 草酸，搅拌 30 分钟，得到混合溶液；然后用蠕动泵向上述溶液中慢慢加入氨水，泵速控制在 5mL 氨水/分钟，控制 pH 值为 2.5，得到澄清透明的锆溶胶 B。

锆溶胶 C

15 向烧杯中加入 170g 去离子水，然后加入 176g 的异丙醇锆，搅拌 10 分钟，加入 70g 草酸，搅拌 30 分钟，得到混合溶液；然后用泵向上述溶液中慢慢加入三乙醇胺，泵速控制在 5mL/分钟，控制 pH=2.5，得到澄清透明的锆溶胶 C。

锆溶胶 D（对比）

20 向烧杯中加入 130g 去离子水，然后加入 125g 的氧氯化锆，搅拌 10 分钟，然后慢慢的用蠕动泵向上述溶液中慢慢加入氨水，泵速控制在 5mL/分钟，生成沉淀悬浊液，pH=1.2，记为锆溶胶 D。

锆溶胶 E（对比）

25 向烧杯中加入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 35.38g，按照 Zr 与氢氧化钠摩尔比 1:1 的比例加入浓度为 45 重量%的氢氧化钠溶液 9.77g，然后在 60℃ 的温度下搅拌 60 分钟，得到反应后的第一接触物，然后在温度 40℃ 按照 $\text{Zr}:\text{H}^+ = 1:1.5$ 的比例，加入浓度为 31 重量%的盐酸 19.41g，然后在 40℃ 的温度下搅拌 60 分钟，得到第二接触物，然后在温度 40℃ 按照 $\text{Zr}:\text{H}^+ = 1:1.5$ 的比例，向第二接触物中加入浓度为 31 重量%的盐酸 19.41g，在 40℃ 的温度下搅拌 60 分钟，
30 得到锆溶胶 E。

锆溶胶 F（对比）

按照上述的制备方法制备锆溶胶 D，然后将锆溶胶 D 在 120℃烘干 12 小时，然后在 600℃焙烧 4 小时，得到氧化锆粉末 F（为术语统一，在本文中也称为锆溶胶 F）。

锆溶胶 A-E 的性质见下表。

锆溶胶编号	A	B	C	D	E
ZrO ₂ , 质量%	10.8	11.9	11.3	13.4	16.3
pH 值	2.5	2.5	2.5	1.2	2.5
碱阳离子与 Zr 的摩尔比	2	1.67	1.74	0.6	1
稳定剂与 Zr 摩尔比	4	4	4	0	0
平均粒径, nm	10	9.8	9.7		
胶粒大小范围, nm	8-10	8-10	8-10		
集中度, %	95	93	92		
单斜相与四方相的比例*	0.4:1	0.35:1	0.3:1		

5 *在 100℃干燥 6h，在 600℃焙烧 4 小时样品。

催化剂的制备

实施例 1

（1）稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备：取沸石材料 A 加入去离子水打浆得到固含量 10 重量%分子筛浆液；取氯化镧加入水打浆，形成 La₂O₃ 浓度为 5 重量%的氯化镧溶液；将氯化镧溶液加入到分子筛浆液中，氯化镧（以 La₂O₃ 计）与分子筛（以干基计）的重量比是 1:6；70℃搅拌 1 小时，过滤、洗涤，150℃烘干 8 小时，500℃焙烧 4 小时，得到稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛（在本文中也可称为“稀土改性的分子筛”）。

（2）催化剂制备：催化剂配方如下表所示，表中的配方组成以干基计，稀土改性的分子筛中的稀土含量以 RE₂O₃ 计。先将高岭土与水打浆，得到固含量 20 重量%高岭土浆液；取稀土改性的分子筛加水打浆，用均质器分散，得到稀土改性的分子筛浆液，浆液固含量为 35 重量%；将高岭土浆液和稀土改性的分子筛浆液混合搅拌，然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石（其中所述酸化铝石，HCl 与以计 Al₂O₃ 计的铝石的摩尔比为 0.2），搅拌 10 分钟，最后加入铝溶胶，搅拌 30 分钟，得到催化剂浆液。将催化剂浆液进行喷雾干燥，得到催化剂微球，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时，然后用硫酸铵浓度 2 重量%的硫酸铵溶液进行洗涤，硫酸铵溶液与催化剂微球干基的重量比为 10:1，得到催化裂化催化剂 C1。

实施例 2-6

按照实施例 1 的方法制备催化剂 C2-C6, 通过调整氯化镧(以 La_2O_3 计)与分子筛(以干基计)的重量比, 或者进行多次得到稀土改性的分子筛。所用的沸石材料和得到的稀土改性的分子筛中的稀土含量如下表所示。ZSP-3 分子筛与水打浆形成固含量为 35 重量%的 ZSP-3 分子筛浆液, 与高岭土浆液和稀土改性的分子筛浆液混合, 然后加入所述酸化铝石, 搅拌 10 分钟后, 加入铝溶胶, 搅拌 30 分钟, 进行喷雾干燥和所述的焙烧和洗涤。催化剂配方如下表所示。

对比例 1-4

按照实施例 1 的方法制备对比例 1 至 4 的催化剂 D1 至 D4。催化剂配方如下表所示。在对比例 2 至 4 的催化剂中, 对应稀土改性的分子筛的含量、稀土改性的分子筛中的稀土含量和稀土改性的分子筛中的 Na_2O 含量的分别是沸石材料 D 至 F 稀土交换以后得到的稀土改性的分子筛在催化剂中的百分含量、相应稀土改性的分子筛中的稀土含量和氧化钠含量。

		催化剂 编号	高岭 土	稀土改性的分子筛				REY	ZSP-3	酸化 铝石	铝溶 胶
			wt%	沸石 材料	wt%	稀土含量 (wt%)	Na_2O 含量 (wt%)	wt%	wt%	wt%	wt%
实施 例	1	C1	30	A	35	12	0.93		0	25	10
	2	C2	30	A	28	16	0.91		7	25	10
	3	C3	30	A	20	18	0.88		15	25	10
	4	C4	30	B	15	20	0.86		20	25	10
	5	C5	50	C	20	18	0.89		5	20	5
	6	C6	25	A	40	10	1.05		5	15	15
对比 例	1	D1	30					20	15	25	10
	2	D2	30	D	20	12	1.08		15	25	10
	3	D3	30	E	20	18	1.28		15	25	10
	4	D4	30	F	20	18	1.5		15	25	10

实施例 7

(1) 稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备: 以类似于实施例 1 的方式进行。

(2) 催化剂制备: 催化剂配方如下表所示, 表中的配方组成以干基计, 稀土改性的分子筛中的稀土含量以 RE_2O_3 计。先将高岭土与打浆, 得到固含量 20 重量%高岭土浆液; 取稀土改性的分子筛加水打浆, 用均质器分散, 得到稀土改性的分子筛浆液, 浆液固含量为 35 重量%; 将高岭土浆液和稀土改性的分子筛浆液混合搅拌, 然后加入硅铝材料, 然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石(其中所述酸化铝石, HCl 与以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石的摩尔比为 0.2), 搅拌 10 分钟, 然后加入铝溶胶, 搅拌 30 分钟。将催化剂浆液进行喷雾干燥, 得催化剂微球, 将所得催化剂微球在 500°C 焙烧 2 小时, 然

后用硫酸铵浓度 2 重量%的硫酸铵溶液进行洗涤，硫酸铵溶液与催化剂微球干基的重量比为 10:1，得到催化裂化催化剂 C7。

实施例 8-12 和对比例 5-10

按照实施例 2-6 和对比例 1-4 的制备方法，制备实施例 8-12 和对比例 5-10 的催化剂 C8-C12 和 D5-D10，催化剂配方如下表所示。

		催化剂 编号	高岭 土	稀土改性的分子筛				REY	β	酸化 铝石	硅铝 材料		铝溶胶
			wt%	沸石 材料	wt%	稀土 含量 (wt%)	Na ₂ O 含量 (wt%)	wt%	wt%	wt%		wt%	wt%
实 施 例	7	C7	30	A	30	12	0.93		0	25	A	5	10
	8	C8	30	B	25	15	0.92		5	20	B	10	10
	9	C9	30	C	20	18	0.88		10	15	A	15	10
	10	C10	30	B	25	15	0.91		5	10	B	20	10
	11	C11	40	C	20	18	0.89		5	20	A	10	5
	12	C12	20	A	35	10	1.05		5	25	B	5	10
对 比 例	5	D5	40					20	5	30			5
	6	D6	40					20	5	20	A	10	5
	7	D7	40	D	20	18	1.08		5	20	A	10	5
	8	D8	40	E	20	18	1.28		5	20	A	10	5
	9	D9	40					20	5	20	C	10	5
	10	D10	40	E	20	18	1.28		5	20	D	10	5

实施例 13-18 和对比例 11-14

按照下面方法制备催化剂，催化剂配方如下表所示。

先将高岭土打浆，得到固含量 20 质量%的浆液，取 DASY 分子筛和 ZSP-3 分子筛，分开加水打浆，用均质器分散，得到浆液固含量为 35 质量%DASY 分子筛和固含量为 35 质量%ZSP-3 分子筛浆液；将高岭土浆液和分子筛浆液混合搅拌，然后加入固含量为 10 质量%的酸化铝石（其中 HCl 与以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石的摩尔比为 0.2），搅拌 10 分钟，得到第一混合浆液。将锆溶胶和铝溶胶混合，然后加入到上述第一混合浆液中，搅拌 30 分钟，得到催化剂浆液，喷雾干燥得到催化剂微球，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时，得到催化裂化催化剂。

		催化剂编号	高岭土	ZSP-3	DASY	酸化铝石	铝溶胶	锆溶胶	
			wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	编号	wt%
实施例	13	C13	30	8	22	25	10	A	5
实施例	14	C14	30	4	26	20	10	B	10
实施例	15	C15	30	0	30	15	10	C	15
实施例	16	C16	30	8	22	15	5	A	20
实施例	17	C17	50	5	20	15	5	B	5
实施例	18	C18	20	5	35	15	15	C	10
对比例	11	D11	50	5	20	15	10		
对比例	12	D12	50	5	20	15	5	D	5

对比例	13	D13	50	5	20	15	5	E	5
对比例	14	D14	50	5	20	15	5	F	5

实施例 19

(1) 稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备: 取沸石材料 A 加入去离子水打浆得到固含量 10 重量%分子筛浆液; 取氯化镧加入水打浆, 形成 La_2O_3 浓度为 5 重量%的氯化镧溶液; 将氯化镧溶液加入到分子筛浆液中, 氯化镧 (以 La_2O_3 计) 与分子筛 (以干基计) 的重量比是 1:6; 70℃搅拌 1 小时, 过滤、洗涤, 150℃烘干 8 小时, 500℃焙烧 4 小时, 再次用催化剂干基 5%量的硫酸铵洗涤催化剂, 最终得到氧化钠小于 2%的稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛。

(2) 催化剂制备: 催化剂配方如下表所示, 表中的配方组成以干基计, 稀土改性的分子筛中的稀土含量以 RE_2O_3 计。先将高岭土与水打浆, 得到固含量 20 质量%高岭土浆液; 取稀土改性的分子筛加水打浆, 用均质器分散, 得到稀土改性的分子筛浆液, 浆液固含量为 35 质量%; 将高岭土浆液和稀土改性的分子筛浆液混合搅拌, 然后加入固含量为 10 质量%的酸化铝石 (其中所述酸化铝石, HCl 与以计 Al_2O_3 计的铝石的摩尔比为 0.2), 搅拌 10 分钟, 最后加入铝溶胶和锆溶胶的混合物, 搅拌 30 分钟, 得到催化剂浆液, 将催化剂浆液进行喷雾干燥, 将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时, 然后用浓度 2 质量%硫酸铵溶液进行交换洗涤, 其中硫酸铵溶液与催化剂微球干基的质量比为 10: 1, 干燥, 得到催化裂化催化剂 C19。

实施例 20-24

按照实施例 19 的方法制备催化剂, 催化剂配方如下表所示。ZRP-1 分子筛与水打浆形成固含量为 35 质量%的 ZRP-1 分子筛浆液, 与高岭土浆液和改性的基于高岭土转晶的分子筛浆液混合, 然后加入所述酸化铝石, 搅拌 10 分钟后, 加入铝溶胶和锆溶胶, 搅拌 30 分钟, 进行喷雾干燥和所述的焙烧、洗涤、干燥。

对比例 15

按照实施例 19 的方法制备催化剂 D15, 催化剂配方如下表所示。

		催化剂 编号	高 岭土	稀土改性的 分子筛			ZRP-1	酸化 铝石	铝 溶胶	锆 溶胶	
			wt%	沸石 材料	wt%	稀土含量 (wt%)	wt%	wt%	wt%	编号	wt%
实施 例	19	C19	30	A	30	12	0	25	10	A	5
	20	C20	30	B	25	14	5	25	5	B	10
	21	C21	30	C	21	18	9	20	10	C	10
	22	C22	30	B	25	14	5	15	5	B	20

	23	C23	50	C	20	18	5	15	5	A	5
	24	C24	20	A	35	10	5	20	10	C	10
对比例	15	D15	50	E	20		5	15	5	D	5

实施例 25-29 和对比例 16-21

按照下面方法制备催化剂，催化剂配方如下表所示。

(1) 酸性硅溶胶的制备：水玻璃 25g 加水 75g 稀释，搅拌 10 分钟，快速加入盐酸 5g，搅拌 10 分钟，得到澄清透明的硅溶胶，其 SiO₂ 含量为 5 重量%，pH 值 2.5。记为 S1。硅溶胶粒子大小为 4 nm。

(2) 催化剂制备：先将高岭土打浆，制备固含量 20 重量%的高岭土浆液，取 SOY 分子筛和 ZSP-3 分子筛，分开加水打浆，用均质器分散，得到固含量分别为 35 重量%的 SOY 分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液；将高岭土浆液、SOY 分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液混合搅拌，然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石（用盐酸酸化的拟薄水铝石，酸铝比（HCl:以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石摩尔比）为 0.2），搅拌 10 分钟得到第一浆液；将锆溶胶和上述酸性硅溶胶 S1 混合后（PH 值 2.5），加入到上述第一浆液中，搅拌 30 分钟，得到第二浆液；将第二浆液进行喷雾干燥得到催化剂微球，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时，再用硫酸铵溶液洗涤（每次洗涤，硫酸铵占催化剂干基质量的 6%），直至催化剂中的氧化钠小于 0.2 质量%，得到催化裂化催化剂。

	催化剂编号	高岭土	ZSP-3	SOY-8	酸化铝石	铝溶胶	锆溶胶		酸性硅溶胶	
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	编号	wt%		
实施例	25	C25	30	0	30	20		A	5	15
	26	C26	30	4	26	10	10	B	10	10
	27	C27	30	8	22	20		C	15	5
	28	C28	30	5	25	10	5	A	20	5
	29	C29	40	5	20	20	5	B	5	5
对比例	16	D16	40	5	20	30	5			
	17	D17	40	5	20	25	5			5
	18	D18	40	5	20	25	5	B	5	
	19	D19	40	5	20	20	5	D	5	5
	20	D20	40	5	20	20	5	E	5	5
	21	D21	40	5	20	20	5	F	5	5

实施例 30

催化剂配方如下表所示。

(1) 硅溶胶的制备：以类似于实施例 25 的方式进行。

(2) 稀土改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备：以类似于实施例 19 的方式进行。

(3) 催化剂制备：以类似于实施例 19 的方式进行。

实施例 31-34

按照实施例 30 的方法制备催化剂，催化剂配方如下表所示。ZSP-3 分子筛与水打浆形成固含量为 35 重量%的 ZSP-3 分子筛浆液，与高岭土浆液和改性的基于高岭土转晶的分子筛浆液混合，然后与锆溶胶和硅溶胶以及铝溶胶（如果有的话）的混合物混合。

对比例 22-24

按照催化剂制备实施例 30 的方法制备，催化剂配方如下表所示。

		催化剂 编号	高岭土	稀土改性的分子筛				REY	ZSP-3	酸化铝石	铝溶胶	锆溶胶		酸性 硅溶胶
			wt%	沸石 材料	wt%	稀土 含量 (wt%)	Na2O 含 量(wt%)	wt%	wt%	wt%	wt%	编 号	wt%	
实 施 例	30	C30	30	A	30	12	0.93		0	20		A	5	15
	31	C31	30	B	25	14	0.91		5	10	10	B	10	10
	32	C32	30	C	20	18	0.88		10	20		C	15	5
	33	C33	30	B	25	14	0.9		5	10	5	A	20	5
	34	C34	40	C	20	18	0.89		5	20	5	B	5	5
对 比 例	22	D22	40					20	5	30	5			
	23	D23	40					20	5	20	5		5	5
	24	D24	40	D	20	18	1.08		5	20	5	F	5	5

实施例 35-37

按照下面方法制备催化剂，催化剂配方如下表所示。

10 (1)磷铝胶的制备：将拟薄水铝石、高岭土与水打浆分散成固含量为 15 重量%的浆液(以干基计的粘土与以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石的重量比为 1:1)；搅拌下在浆液中按照 P/Al=3 的重量比例加入浓磷酸(H₃PO₄ 浓度 85 重量%)，70℃温度下反应 30 分钟，得到的磷铝溶胶。

(2)先将高岭土打浆，得到固含量 20 重量%的高岭土浆液，取 DASY 分子筛和 ZSP-3 分子筛，分开加水打浆，用均质器分散，分别得到固含量 35 重量%的 DASY 分子筛浆液和固含量 35 重量%的 ZSP-3 分子筛浆液；将高岭土浆液、DASY 分子筛浆液和分子筛浆液和分子筛浆液混合，搅拌，然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石（其中 HCl 与以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石的摩尔比（酸铝比）为 0.2），搅拌 10 分钟，得到第一催化剂混合浆液；将铝溶胶、锆溶胶和磷铝溶胶混合，然后加入到上述第一催化剂混合浆液中，搅拌 30 分钟，得到第二催化剂浆液；将第二催化剂浆液进行喷雾干燥，得到催化剂微球，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时，再用催化剂干基重 6%的硫酸铵洗涤一次，得到催化裂解催化剂。

实施例 38-40

25 按照下面方法制备催化剂，催化剂配方如下表所示。

(1)磷铝胶的制备：将拟薄水铝石、高岭土与水打浆分散成固含量为 15 重量%的浆液(以干基计的粘土与以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石的重量比为 1:1)

搅拌下,按照 $P/Al=4$ 的重量比例在上述浆液中加入浓磷酸(浓度 85 重量%),
80℃温度下反应 20 分钟,得到磷铝胶。

- (2)先将高岭土打浆,制备固含量 20 重量%浆液,取 DASY 分子筛和 ZSP-3 分子筛,分别加水打浆,用均质器分散,得到固含量均为 35 重量%的 DASY 分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液;将高岭土浆液、DASY 分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液混合,搅拌,然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石(用盐酸酸化,酸铝比为 0.2),搅拌 10 分钟,得到含分子筛和高岭土的浆液;将铝溶胶、锆溶胶和磷铝溶胶混合后,加入到上述含分子筛和高岭土的浆液中,搅拌 30 分钟,得到催化剂浆液。将催化剂浆液进行喷雾干燥,将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时,再用催化剂干基重 6%的硫酸铵洗涤一次,得到催化裂解催化剂。

对比例 25-29

按照催化剂制备实施例 35 的方法制备,催化剂配方如下表所示。

	催化剂编号	高岭土	ZSP-3	DASY	酸化铝石	铝溶胶	锆溶胶		磷铝胶
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	编号	wt%	
实施例	35	C35	30	29	1	5	A	5	25
	36	C36	30	25	5	10	B	5	17
	37	C37	30	21	9	8	C	10	18
	38	C38	30	25	5	10	B	20	5
	39	C39	40	20	5	15	A	5	10
	40	C40	20	35	5	8	C	12	10
对比例	25	D25	40	20	5	30			
	26	D26	40	20	5	20			10
	27	D27	40	20	5	15	D	5	10
	28	D28	40	20	5	15	E	5	10
	29	D29	40	20	5	15	F	5	10

实施例 41

- (1) 稀土改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛的制备:
- 按照 $SiCl_4$: 以干基计的沸石材料 A = 0.4: 1 的重量比将沸石材料 A 与四氯化硅气体接触反应,反应温度为 450℃,反应时间为 2 小时,洗涤和过滤,得到气相超稳的基于高岭土转晶的分子筛(简称超稳分子筛),晶胞常数 2.456;超稳分子筛加入去离子水打浆,形成固含量 10 重量%的超稳分子筛浆液;取氯化镧,加入水打浆,形成 La_2O_3 浓度为 5 重量%的氯化镧溶液;将氯化镧溶液加入到超稳分子筛浆液中,氯化镧(以 La_2O_3 计)与分子筛(以干基计)的重量比是 1:20,70℃搅拌 1 小时,过滤、洗涤,150℃烘干 8 小时,500℃焙烧 4 小时;再用硫酸铵溶液进行洗涤,其中硫酸铵与分子筛干基的重量比为 1: 20,得到稀土改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛(简称为稀土改性的超稳分子筛);

(2) 磷铝胶的制备: 将拟薄水铝石、高岭土与水打浆, 制得固含量为 15 重量%的浆液, 搅拌下按照 $P/Al=3$ 的重量比例向上述浆液中加入浓磷酸 (浓度 85 重量%), 70°C 温度下反应 30 分钟, 得到磷铝胶;

(3) 催化剂制备: 按照下表中催化剂配方, 先将高岭土打浆, 制得固含量 20 重量%的高岭土浆液; 取稀土改性的超稳分子筛和 ZSP-3 分子筛, 分开加水打浆, 用均质器分散, 得到固含量 35 重量%的稀土改性的超稳分子筛浆液和固含量 35 重量%的 ZSP-3 分子筛浆液; 将高岭土浆液、稀土改性的超稳分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液混合, 搅拌, 然后加入固含量为 10 重量%的酸化铝石 (酸铝比 0.2 摩尔比), 搅拌 10 分钟, 然后加入锆溶胶 A、铝溶胶和上述磷铝胶, 搅拌 30 分钟, 喷雾干燥, 得到催化剂微球, 将所得催化剂微球在 500°C 焙烧 2 小时, 得到催化裂解催化剂 C41。

实施例 42-43

按照实施例 41 方法制备, 催化剂配方如下表所示。

实施例 44

(1) 稀土改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛的制备:

将沸石材料 A 置于 650°C 、100 体积%水汽下焙烧 12 小时, 得到超稳的基于高岭土转晶的分子筛 (简称超稳分子筛), 晶胞常数 2.455nm; 取超稳分子筛加入去离子水打浆, 得到固含量 10 重量%的浆液, 取氯化镧, 加入水打浆, 形成 La_2O_3 浓度为 5 重量%的氯化镧溶液, 将氯化镧溶液加入到超稳分子筛浆液中, 氯化镧 (以 La_2O_3 计) 与分子筛 (以干基计) 的重量比是 1:20, 70°C 搅拌 1 小时, 过滤洗涤, 150°C 烘干 8 小时, 500°C 焙烧 4 小时; 再用硫酸铵溶液进行洗涤, 其中硫酸铵与分子筛干基的重量比为 1: 20, 得到稀土改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛 (简称为稀土改性的超稳分子筛);

(2) 磷铝胶的制备: 将拟薄水铝石、高岭土与水打浆分散成固含量为 15 重量%的浆液 (以干基计的粘土与以 Al_2O_3 计的氧化铝源的重量比为 1:1) 搅拌下浆液中按照 $P/Al=4$ 的重量比例加入浓磷酸, 80°C 温度下搅拌 20 分钟进行反应, 得到磷铝溶胶。

(3) 催化剂制备: 按照下表中催化剂配方, 先将高岭土打浆, 所得高岭土浆液固含量为 40 重量%, 加入铝溶胶打浆; 取稀土改性的超稳分子筛和 ZSP-3 分子筛, 分别加水打浆, 用均质器分散, 得到浆液固含量分别为 35 重量%稀土改性的超稳分子筛浆液和 ZSP-3 分子筛浆液; 将高岭土浆液和稀土改性的超稳分子筛浆液、ZSP-3 分子筛混合搅拌, 然后加入步骤 (2)

得到的磷铝溶胶，搅拌 10 分钟。最后将铝溶胶加入到上述催化剂混合浆液中，搅拌 30 分钟，喷雾干燥，将所得催化剂微球在 500℃焙烧 2 小时，得到催化裂解催化剂 C44。

实施例 45-46

5 按照实施例 44 的方法制备催化剂，催化剂的配方如下表所示，其中，在稀土改性的超稳的基于高岭土转晶的分子筛的制备中，除了稀土含量不同，其制备方法参考实施例 44 的方法。

对比例 30-31

按照实施例 44 的方法制备，催化剂配方如下表所示。稀土改性的超稳分子筛是基于沸石材料 D 和 E 制备的。

		高岭土	稀土改性的超稳分子筛						ZSP-3	酸化铝石	铝溶胶	锆溶胶		磷铝胶
			wt%	沸石材料	wt%	稀土含量 (wt%)	Na2O 含量 (wt%)	硅铝比				编号	wt%	
实 施 例	41	C41	30	A	2	4	0.9	7.04	28	5	5	A	5	25
	42	C42	30	B	4	12	1.1	5.59	26	10	8	B	5	17
	43	C43	30	C	7	6	0.98	6.57	23	8	4	C	10	18
	44	C44	30	A	9	4	0.85	7.29	21	10	5	B	20	5
	45	C45	40	B	5	6	1	6.59	20	15	5	A	5	10
	46	C46	20	C	5	8	1.03	6.36	35	8	10	C	12	10
对 比 例	30	D30	40	D	5	6	1.07	6.52	20	20	5			10
	31	D31	40	E	5	6	1.2	6.5	20	15	5	D	5	10

实施例 47-50

按照实施例 7 的方法制备，催化剂配方如下表所示。

对比例 32

按照对比例 5 的方法制备，催化剂配方如下表所示。

No.		高岭土	稀土改性的分子筛				REY	ZSP-3	β	酸化铝石	硅铝材料		铝溶胶	锆溶胶	
			wt%	沸石材料	wt%	稀土含量 (wt%)					编号	wt%		编号	wt%
实 施 例	47	C47	30	A	30	12				15	A	5	10	A	10
	48	C48	30	B	25	15		10		10	B	5	5	A	15
	49	C49	40	C	20	18		5		15	A	10	5	B	10
	50	C50	25	A	35	10			10	10	B	5	5	C	10
对 比 例	32	D32	40				20	5		30			5		

催化剂的评价

15

针对以下原料油进行催化剂的评价。

原料油的组成和物性见下表:

项目	武混三原料油
密度(20℃), g/cm ³	0.9044
折光(20℃)	1.5217
粘度(100℃), mm ² /s	9.96
凝固点, °C	40
苯胺点, °C	95.8
C, 重量%	85.98
H, 重量%	12.86
S, 重量%	0.55
N, 重量%	0.18
残炭, m%	3
馏程, °C	
初馏点	243
5%	294
10%	316
30%	395
50%	429
70%	473
90%	-

项目	加氢改质油
密度(20° C), g/cm ³	0.9334
折光(70° C)	1.5061
四组分,m%	
饱和烃	55.6
芳烃	30
胶质	14.4
沥青质	< 0.1
凝固点,° C	34
金属含量, ppm	
Ca	3.9

Fe	1.1
Mg	< 0.1
Na	0.9
Ni	3.1
Pb	< 0.1
V	0.5
C m%	86.88
H m%	11.94
S m%	0.7
残炭 m%	1.77

催化剂经过 800℃, 100%水蒸汽老化失活处理 24 小时。在固定流化床微反 ACE 上进行评价。

评价条件为: 反应温度为 500℃, 剂油比(重量)为 6, WHSV 为 16h⁻¹,

其中, 转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

5 总液收 = 汽油收率 + 液化气收率 + 循环油收率

焦炭选择性 = 焦炭收率 / 转化率 × 100

生焦因子 = 焦炭收率 × (1 - 转化率) / 转化率 × 100

生焦因子是评判催化剂焦炭选择性的重要指标, 生焦因子越小, 说明催化剂焦炭选择性越好。

10 以武混三原料油作为原料油, 评价结果列于下表:

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	D1	D2	D3	D4
微反活性, %	75	73	71	70	72	77	68	58	62	65
干气 wt%	1.51	2.45	3.47	4.02	2.98	1.62	2.57	1.87	2.15	2.32
液化气 wt%	14.56	19.09	22.21	24.25	17.65	16.16	20.06	15.56	18.27	18.01
C ₅ ⁺ 汽油 wt%	52.82	47.11	43.56	39.46	45.86	53.98	43.04	39.44	41.18	43.01
循环油 wt%	15.81	16.09	16.13	17.43	18.46	14.41	17.68	21.59	19.42	18.85
油浆 wt%	9.14	9.18	8.65	8.76	9.32	7.99	10.24	15.26	12.82	11.47
焦炭 wt%	6.16	6.08	5.98	6.08	5.73	6.04	6.41	6.28	6.16	6.34
转化率/重量%	75.05	74.73	75.22	73.81	72.22	77.8	72.08	63.15	67.76	69.68
总液收/重量%	83.19	82.29	81.9	81.14	81.97	84.55	80.78	76.59	78.87	79.87
焦炭选择性%	8.21	8.14	7.95	8.24	7.93	7.76	8.89	9.94	9.09	9.1
生焦因子	2.05	2.06	1.97	2.16	2.2	1.72	2.48	3.66	2.93	2.76

催化剂经过 800℃, 100%水蒸汽老化失活处理 24 小时。在固定流化床微反 ACE 上进行评价。

评价条件为: 反应温度为 500℃, 剂油比(重量)为 6, WHSV 为 16h⁻¹,

其中, 转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

焦炭选择性=焦炭收率/转化率 $\times 100$

生焦因子=焦炭收率 $\times (1 - \text{转化率}) / \text{转化率} \times 100$

以武混三原料油作为原料油，评价结果列于下表：

催化剂	C19	C20	C21	C22	C23	C24	D15
干气 wt%	1.49	1.98	2.64	2.05	1.94	1.89	1.48
液化气 wt%	15.5	16.89	18.48	16.68	17.59	16.85	15.45
C5+汽油 wt%	51.95	49.62	47.53	49.71	47.68	52.82	46.64
循环油 wt%	16.73	16.85	17.02	16.82	17.45	14.43	18.34
油浆 wt%	8.47	8.73	8.65	8.92	9.41	8.12	11.51
焦炭 wt%	5.86	5.93	5.68	5.82	5.93	5.89	6.58
转化率/重量%	74.8	74.42	74.33	74.26	73.14	77.45	70.15
焦炭选择性%	7.83	7.97	7.64	7.84	8.11	7.6	9.38
生焦因子	1.97	2.04	1.96	2.02	2.18	1.71	2.8
磨损指数, m%/h	0.8	0.9	0.7	0.6	1	0.9	5.8

催化剂经过 800℃，100%水蒸汽老化失活处理 17 小时。在固定流化床

5 微反 ACE 上进行评价。

评价条件为：反应温度为 520℃，剂油比（重量比）为 4，WHSV=16h⁻¹，

其中，转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

焦炭选择性=焦炭收率/转化率 $\times 100$

生焦因子=焦炭收率 $\times (1 - \text{转化率}) / \text{转化率} \times 100$

10 以加氢改质油作为原料油，评价结果列于下表：

催化剂	C7	C8	C9	C10	C11	C12	D5	D6	D7	D8	D9	D10
微反活性, %	75	74	71	72	70	76	65	66	60	68	64	63
干气 wt%	1.44	2.05	2.51	2.11	1.98	1.74	1.28	1.32	1.02	1.48	1.24	1.18
液化气 wt%	15.66	16.69	17.56	16.71	16.48	16.26	14.98	15.01	13.12	15.49	14.79	14.42
C5+汽油 wt%	51.97	50.91	49.82	51.05	49.89	52.47	47.01	47.12	43.42	47.91	46.87	46.25
循环油 wt%	16.61	16.09	15.81	15.89	16.48	16.02	18.24	18.13	20.82	17.31	18.37	18.81
油浆 wt%	8.27	8.18	7.94	8.17	8.86	7.39	11.25	11.21	13.94	10.64	11.64	11.82
焦炭 wt%	6.05	6.08	6.36	6.07	6.31	6.12	7.24	7.21	7.68	7.17	7.09	7.52
转化率/重量%	75.12	75.73	76.25	75.94	74.66	76.59	70.51	70.66	65.24	72.05	69.99	69.37
焦炭选择性%	8.05	8.03	8.34	7.99	8.45	7.99	10.27	10.2	11.77	9.95	10.13	10.84
生焦因子	2	1.95	1.98	1.92	2.14	1.87	3.03	2.99	4.09	2.78	3.04	3.32

催化剂经过 800℃，100%水蒸汽老化失活处理 15 小时。在固定流化床

微反 ACE 上进行评价。

评价条件为：反应温度为 500℃，剂油比（重量比）为 6，WHSV=16h⁻¹，

其中，转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

15 以加氢改质油作为原料油，评价结果列于下表：

催化剂	C30	C31	C32	C33	C34	D22	D23	D24
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

微反活性, %	76	75	77	75	77	70	68	71
干气 wt%	1.61	2.07	2.38	2.17	2.42	1.91	1.48	1.86
液化气 wt%	14.23	15.19	16.01	15.79	15.41	15.22	14.31	15.17
C5+汽油 wt%	52.13	51.06	51.87	50.28	51.92	46.11	47.76	47.22
循环油 wt%	15.61	15.71	14.34	15.84	14.01	19.23	19.03	18.03
油浆 wt%	9.83	9.73	8.84	9.54	9.91	11.17	11.01	11.25
焦炭 wt%	6.59	6.24	6.56	6.38	6.33	6.36	6.41	6.47
转化率/重量%	74.56	74.56	76.82	74.62	76.08	69.6	69.96	70.72
总液收/重量%								
焦炭选择性%	8.84	8.37	8.54	8.55	8.32	9.14	9.16	9.15
生焦因子	2.25	2.13	1.98	2.17	1.99	2.78	2.75	2.68

采用 Micheal 法对催化剂进行浸渍污染, 污染的重金属为 1000 $\mu\text{g/g}$ 镍和 3000 $\mu\text{g/g}$ 钒。污染后的催化剂在 780 $^{\circ}\text{C}$ 、100 体积%水蒸气老化 4 小时后, 在 ACE 装置上进行评价, 评价条件为: 反应温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 剂油比(重量比)为 6, WHSV=16 h^{-1} 。

5 以加氢改质油作为原料油, 评价结果列于下表:

催化剂	C30	C31	C32	C33	C34	D22	D23	D24
微反活性, %	67	66	67	65	67	59	57	60
干气 wt%	1.41	1.45	1.52	1.32	1.47	1.23	1.92	1.34
液化气 wt%	12.32	12.53	13.73	13.12	13.63	11.13	11.15	11.98
C5+汽油 wt%	47.01	46.22	46.91	44.81	46.17	40.12	39.89	41.01
循环油 wt%	20.43	21.11	19.82	21.58	19.89	27.31	26.71	25.54
油浆 wt%	11.51	11.15	10.61	11.31	11.13	11.83	12.08	11.68
焦炭 wt%	7.32	7.54	7.41	7.86	7.71	8.38	8.25	8.45
转化率/重量%	68.06	67.74	69.57	67.11	68.98	60.86	61.21	62.78

催化剂经过 800 $^{\circ}\text{C}$, 100%水蒸气老化失活处理 12 小时。在固定流化床微反 ACE 上进行评价。

评价条件为: 反应温度为 550 $^{\circ}\text{C}$, 剂油比(重量)为 6, WHSV 为 16 h^{-1} ,

其中, 转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

10 低碳烯烃选择性 = (丙烯 + 乙烯) 收率 / 转化率 $\times 100\%$

焦炭选择性 = 焦炭收率 / 转化率 $\times 100$

生焦因子 = 焦炭收率 $\times (1 - \text{转化率}) / \text{转化率} \times 100$

乙烯浓度 = 乙烯收率 / 干气收率

丙烯浓度=丙烯收率/液化气收率

以武混三原料油作为原料油，评价结果列于下表：

催化剂	C41	C42	C43	C44	C45	C46	D30	D31
干气 wt%	4.93	4.79	4.48	4.35	4.55	5.28	4.25	4.58
液化气 wt%	35.97	36.85	35.66	34.44	34.51	36.41	32.55	33.27
乙烯 wt%	2.29	2.25	2.02	1.91	1.73	2.45	1.55	1.62
丙烯 wt%	19.58	19.52	18.83	18.16	17.92	22.35	14.63	14.27
C5+汽油 wt%	31.46	35.03	34.67	33.94	32.93	32.42	29.67	28.71
循环油 wt%	12.35	9.02	9.81	10.99	11.33	10.24	14.21	14.13
油浆 wt%	10.11	8.13	9.15	9.85	10.86	9.04	11.87	11.77
焦炭 wt%	5.18	6.18	6.23	6.43	5.82	6.61	7.45	7.54
转化率/重量 %	77.54	82.85	81.04	79.16	77.81	80.72	73.92	74.1
低碳烯烃选择性	28.2	26.28	25.73	25.35	25.25	30.72	21.89	21.44
丙烯浓度	54.43	52.97	52.8	52.73	51.93	61.38	44.95	42.89
乙烯浓度	46.45	46.97	45.09	43.91	38.02	46.4	36.47	35.37
焦炭选择性%	6.68	7.46	7.69	8.12	7.48	8.19	10.08	10.18
生焦因子	1.5	1.28	1.46	1.69	1.66	1.58	2.63	2.64
磨损指数，m%/h	0.8	0.6	0.7	0.6	0.9	1	3.9	4.8

催化剂经过 800℃，100%水蒸汽老化失活处理 15 小时。在固定流化床微反 ACE 上进行评价。

- 5 评价条件为：反应温度为 500℃，剂油比（重量比）为 6，WHSV=16h⁻¹，以加氢改质油作为原料油，评价结果列于下表：

催化剂	C47	C48	C49	C50	D32
微反活性，%	77	79	78	75	70
干气 wt%	1.62	2.15	1.75	2.02	1.91
液化气 wt%	14.85	16.31	15.83	16.21	15.22
C5+汽油 wt%	52.64	52.75	52.95	51.72	46.11
循环油 wt%	16.09	15.58	15.12	15.72	19.23
油浆 wt%	8.65	7.49	8.47	8.22	11.17
焦炭 wt%	6.15	5.72	5.88	6.11	6.36
转化率/重量%	75.26	76.93	76.41	76.06	69.6

总液收/重量%	83.58	84.64	83.9	83.65	80.56
焦炭选择性%	8.17	7.44	7.7	8.03	9.14
生焦因子	2.02	1.72	1.82	1.92	2.78
磨损指数, m%/h	0.7	0.6	0.9	0.9	-

采用 Micheal 法对催化剂进行浸渍污染, 污染的重金属为 1000 $\mu\text{g/g}$ 镍和 3000 $\mu\text{g/g}$ 钒。污染后的催化剂在 780 $^{\circ}\text{C}$ 、100 体积% 水蒸气老化 4 小时后, 在 ACE 装置上进行评价, 评价条件为: 反应温度为 500 $^{\circ}\text{C}$, 剂油比(重量比) 为 6, WHSV=16 h^{-1} 。

5 以加氢改质油作为原料油, 评价结果列于下表:

催化剂	C47	C48	C49	C50	D32
微反活性, 重量%	69	70	69	66	59
干气收率, 重量%	1.51	1.98	1.72	1.92	1.23
液化气收率, 重量%	13.31	15.84	14.53	14.25	11.13
C5+汽油收率, 重量%	47.24	46.47	46.24	46.12	40.12
循环油收率, 重量%	20.44	19.08	20.06	20.56	27.31
油浆收率, 重量%	10.67	10.12	10.62	10.72	11.83
焦炭收率, 重量%	6.83	6.51	6.83	6.43	8.38
转化率, 重量%	68.89	70.8	69.32	68.72	60.86

权 利 要 求

1. 一种催化裂化催化剂，包括：10-70重量%的裂化活性组元、10-60重量%的粘结剂和10-70重量%的粘土，其中，所述的裂化活性组元包括5-100重量%第一Y型分子筛和0-95重量%的第二分子筛；其中，所述的第一Y型分子筛是由基于高岭土转晶的分子筛改性处理得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛，其氧化钠含量小于2重量%。
2. 按照权利要求1所述的催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，以X射线衍射方法测量，峰高法的结晶度为 $\geq 60\%$ ，且与峰面积法的结晶度之比为K1， $K1=0.76-0.89$ ；以晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.0-5.5，且与化学法测定的硅铝比值之比为K2， $K2=0.87-0.93$ ，所述的硅铝比均为氧化硅与氧化铝的摩尔比。
3. 按照权利要求2所述的催化裂化催化剂，其中，所述的峰高法的结晶度为 $\geq 80\%$ 。
4. 按照权利要求2-3中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的 $K1=0.80-0.89$ ，例如所述的 $K1=0.80-0.85$ 。
5. 按照权利要求2-4中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的 $K2=0.87-0.92$ ，例如所述的 $K2=0.88-0.90$ 。
6. 按照权利要求2-5中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的 $K1=0.77-0.88$ 且 $K2=0.87-0.91$ 。
7. 按照权利要求2-6中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述基于高岭土转晶的分子筛的大中孔率为10-20%。
8. 按照权利要求2-7中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的以晶胞常数a0测定的硅铝比值为5.2-5.5。
9. 按照权利要求1-8中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的基于高岭土转晶的分子筛，其制备方法包括如下步骤：
- (1) 在500-900℃将高岭土焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末；
- (2) 在所述偏高岭土粉末中加入导向剂、硅酸钠、氢氧化钠溶液和水，制成反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0，反应原料A的配比为(1-2.5) Na₂O: Al₂O₃: (4-9) SiO₂: (40-100)

H₂O摩尔比；

(3)将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1-10重量%；

5 (4)将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物。

10. 按照前述权利要求中任一项所述的催化裂化催化剂，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛含有稀土，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛中的稀土含量以RE₂O₃计为10重量%-20重量%。

11. 按照前述权利要求中所述的催化裂化催化剂，其中，所述的第二分子筛选自八面沸石和/或具有五元环结构的分子筛；例如，所述的八面沸石为HY、REY、REHY、USY、REUSY、DASY和REDASY中的一种或几种；所述的具有五元环结构的分子筛，包括BEA结构分子筛、MFI结构分子筛、丝光沸石中的一种或多种；所述粘结剂选自锆溶胶、硅溶胶、铝溶胶、酸化铝石、金属改性铝石中的一种或者多种；
15 所述的粘土为高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、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；或者

所述的催化裂化催化剂含有10重量%-70重量%的裂化活性组元、1重量%-20重量%硅铝材料、10重量%-60重量%的粘结剂和10重量%-70重量%的粘土；其中，所述的裂化活性组元包括25重量%-100重量%第一Y型分子筛和0-75重量%的第二分子筛；所述的第一Y型分子筛为氧化钠含量小于2重量%的原位晶化合成的Y分子筛；所述硅铝材料，其无水重量化学表达式为： $(0-1)Na_2O \cdot (15-50)Al_2O_3 \cdot (85-50)SiO_2$ ，最可几孔径为10-100nm，比表面积为150-600m²/g，孔容为0.5-1.5ml/g，孔径大于10nm的孔的孔体积占总孔体积的比例为70%-98%；或者

25 所述催化裂化催化剂包括：10质量%-60质量%的裂化活性组元，20质量%-60质量%的粘结剂，10质量%-70质量%的粘土；其中，所述的粘结剂包括1质量%-50质量%的锆溶胶，50质量%-99质量%的第二粘结剂，所述锆溶胶，包括0.5质量%-20质量%的ZrO₂、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7；优选的，所述的裂化活性组元包括70质量%-100质量%Y型分子筛和0-30质量%的第二分子筛；或者

所述催化裂化催化剂包括：以干基计10重量%-60重量%的裂化活性组元，以干基计20重量%-60重量%的粘结剂，以干基计0重量%-70重量%的第二粘土；其中，以所述粘结剂的干基重量为基准，按照干基计，所述的粘结剂包括1重量%-50重量%的锆溶胶、50重量%-99重量%的磷铝无机粘结剂和0-45重量%的第三粘结剂；所述的裂化活性组元包括第一分子筛和任选的第二分子筛，所述第一分子筛为五元环结构分子筛；按照干基计，所述裂化活性组元中第一分子筛占70%以上；优选的，所述裂化活性组元中含有70-100重量%第一分子筛，0-30重量%的第二分子筛；所述锆溶胶，包括0.5质量%-20质量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7；所述的磷铝无机粘结剂，含有以 Al_2O_3 计15-40重量%氧化铝源组分、以 P_2O_5 计45-80重量%的磷组分以及以干基计0-40重量%第一粘土，其P/Al重量比为1-6，pH值为1-3.5，固含量为15-60重量%；或者

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包括：10-70重量%的裂化活性组元、1-20重量%氧化锆粘结剂、1-20重量%的硅溶胶粘结剂，0-50%氧化铝基粘结剂和10-70重量%的粘土，所述氧化锆粘结剂为锆溶胶，所述锆溶胶，包括0.5质量%-20质量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7；或者

所述催化裂化催化剂包括分子筛、铝基粘结剂、粘土和一种复合材料，以所述催化剂的总量为基准，分子筛的含量为10-70重量%，铝基粘结剂的含量为5-30重量%，粘土的含量为10-70重量%，复合材料的含量为6-50重量%；所述分子筛包括第一分子筛和任选的第二分子筛，以所述分子筛的总量为基准，所述第一分子筛的含量为70-100重量%，所述第二分子筛的含量为0-30重量%；所述复合材料包括锆溶胶和硅铝材料，所述锆溶胶，包括0.5质量%-20质量%的 ZrO_2 、稳定剂、碱阳离子和水，其中稳定剂与Zr的摩尔比为1-6，所述锆溶胶pH值为1-7；所述第一分子筛为Y型分子筛，其中稀土元素在Y型分子筛中的含量为0-20重量%；所述第二分子筛为具有五元环结构的分子筛。

12. 前述权利要求中任一项所述催化裂化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- (1) 制备改性的基于高岭土转晶的分子筛；
 - (2) 使粘土、裂化活性组元和粘结剂形成浆液；所述裂化活性组元包括所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛和任选的第二分子筛；
 - (3) 使步骤(2)得到的浆液喷雾干燥。
- 5 13. 按照权利要求12所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的改性的基于高岭土转晶的分子筛的制备方法包括如下步骤：
- (1) 将高岭土在500-900℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，制成粒径小于10微米的偏高岭土粉末；
 - (2) 在偏高岭土粉末中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，
10 制成配比为(1-2.5)Na₂O:Al₂O₃:(4-9)SiO₂:(40-100)H₂O的反应原料A，其中导向剂与偏高岭土的质量比为0.01-1.0；
 - (3) 将反应原料A在88-98℃搅拌下晶化，在晶化时间达到1-70h后补充第二硅源得到反应原料B，其中，均以氧化硅计，所述的第二硅源占总投料硅量的0.1重量%-10重量%；
 - 15 (4) 将反应原料B在88-98℃搅拌下晶化并回收产物；
 - (5) 回收产物进行离子交换。
14. 按照权利要求9的催化裂化催化剂或按照权利要求13所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的导向剂的组成为：
(10-17)SiO₂:(0.7-1.3)Al₂O₃:(11-18)Na₂O:(200-350)H₂O。
- 20 15. 按照权利要求13的制备方法，其中，所述的第二硅源，其钠含量以Na₂O计<1重量%。
16. 按照权利要求13-15中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源为固体硅胶。
17. 按照权利要求16所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所
25 述固体硅胶平均孔径在1.5-2.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在4.0-5.0nm，或所述的固体硅胶平均孔径在10.0nm以上，或所述的固体硅胶平均孔径在0.8nm以下。
18. 按照权利要求13-17中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的第二硅源为液体硅胶。
- 30 19. 按照权利要求18所述的催化裂化催化剂制备方法，其中，所述的液体硅胶中的SiO₂质量含量为1-30%。

20. 按照权利要求13-19中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,均以氧化硅计,所述的第二硅源占总投料硅量的4-10重量%。

21. 按照权利要求13-20中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,步骤(5)中所述的离子交换为铵离子交换和/或稀土离子交换。

22. 按照权利要求13-21中任一项所述的所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,步骤(5)得到的离子交换产物还进行焙烧。

23. 按照权利要求13-22中任一项所述的催化裂化催化剂制备方法,其中,所述的离子交换包括稀土离子交换,步骤(5)得到的改性的基于高岭土转晶的分子筛中稀土含量以 RE_2O_3 计为10重量%-20重量%,氧化钠含量小于2重量%。

24. 一种催化裂化方法,包括将烃油与权利要求1-11任一项所述的催化裂化催化剂接触反应的步骤。