

一种催化裂化催化剂、其制备方法和制备系统

技术领域

本发明涉及一种催化裂化催化剂的制备方法和制备系统，更进一步，
5 本发明涉及一种含稀土 NaY 分子筛的催化裂化催化剂的短流程制备方法和制备系统。

背景技术

催化裂化是当今炼油厂最重要的生产技术，催化裂化装置用于将重油和渣油转化为汽油、柴油和轻气体组分。在工业中，催化裂化装置必须包括反应与催化剂高温再生两个部分，因此催化剂需要考虑催化活性、选择性等因素，相较于其他类型的分子筛，Y 型分子筛被更多用于裂化反应中，作为催化裂化催化剂活性组元，它在催化裂化催化剂中的主要作用是负责生产汽油范围分子产物。

稀土交换的稀土 Y 分子筛是催化裂化催化剂的高活性组元。稀土 Y 分子筛中稀土离子由超笼向方钠石笼中迁移，并形成含氧桥的多核阳离子结构，增加了分子筛的酸中心在高温水热环境下的稳定性，提高了分子筛催化剂的裂化活性和活性稳定性，从而改善催化剂的重油转换活性和选择性。但当 NaY 分子筛与稀土盐的水溶液进行离子交换时，直径约为 0.79 nm 的水合稀土离子很难通过 Y 分子筛六元环窗口（直径约为 0.26
20 nm）进入方钠石笼。因此，在稀土 Y 分子筛制备过程中必须通过焙烧来除去围绕在稀土离子周围的水合层，使稀土离子可以进入方钠石笼中以至六角棱柱体内，同时这些笼内的钠离子也借助于焙烧过程迁移出来到超笼中，总之，焙烧的结果是加速了固态离子间的晶内交换，为分子筛在水溶液中与其他阳离子例如 NH_4^+ 、 RE_3^+ 的交换以及降低分子筛的 Na^+
25 含量创造条件（USP3402996）。因此，如何促进稀土离子的迁移，提高可被锁住的阳离子位置（小笼内）上稀土离子的占有率，将直接关系到稀土 Y 分子筛的性能并影响以其为活性组分的催化剂的活性稳定性。为促进稀土离子迁移入方钠石笼，工业通常采用高温焙烧或者高温水热焙烧的方法，然而过高的焙烧温度除了对工业焙烧炉的材质要求更苛刻外，
30 已经被锁住位置的稀土离子有返回到大笼的趋势（Zeolites, 6(4), 235, 1986）。目前工业焙烧技术现状：NaY 与 RE_3^+ 交换后得到的稀土 NaY（氧化钠含量 4.5-6.0%）分子筛滤饼，需要在高温焙烧（550-580℃）进行固态离子交换，再水溶液交换脱钠。

目前固态离子交换度需要进一步提升是当前面临的主要问题。因此，

如何在限定的焙烧温度下使尽可能多的稀土离子迁移到小笼位置以进一步提高分子筛的稳定性就成为了工业上有待解决的一大技术难题。

在 CN1026225C 中公开了一种稀土 Y 分子筛的制备方法，该方法是将 NaY 分子筛与 RE_3^+ 在水溶液中进行一次离子交换后，于 450 至 600℃、
5 100%流动水蒸汽中焙烧 1 至 3 小时。

在 CN103508467A 中公开的一种稀土 Y 分子筛及其制备方法，所述方法是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液进行接触处理，经过滤、水洗、干燥后进行焙烧处理，得到稀土钠 Y 分子筛；
10 然后将其打浆并与铵盐溶液接触后不过滤，再与稀土盐溶液混合并用碱性液体调节浆液 pH 值进行稀土沉积，或者将稀土钠 Y 分子筛打浆后与铵盐和稀土盐溶液混合溶液进行接触处理，再用碱性液体调节浆液 pH 值进行稀土沉积，再经过滤干燥后进行第二次焙烧处理，得到稀土 Y 分子筛。
该方法需要经过两交两焙并结合沉积稀土的过程。

现有技术中，由于焙烧工艺的限制，稀土 Y 分子筛中在限定的焙烧
15 温度下，稀土离子迁移到小笼位置过程中，仍有一部分稀土离子存在于超笼中，未能及时迁移至小笼中，导致稀土 Y 分子筛的水热稳定性受到限制，进而影响其在催化裂化催化剂中的重油裂化转化能力。

现有技术工业生产中，催化裂化催化剂的制备流程如图 1，NaY 分子筛经过稀土交换、过滤、水洗、干燥（闪蒸干燥）、一次水热焙烧、铵
20 交换、过滤水洗、干燥（闪蒸干燥）、二次水热焙烧、原料混合成型（喷剂）、焙烧、后洗（铵交换、过滤水洗）、干燥（闪蒸干燥）得到催化裂化催化剂成品。为了提升固态离子交换度，需要进行两次水热焙烧和一次焙烧过程，其流程比较复杂。

发明内容

25 本发明的目的之一是针对现有技术中催化裂化催化剂中所述的稀土 NaY 分子筛在提升固态离子交换度时过程复杂和催化剂制备流程较复杂的问题，提供一种简化流程的催化剂制备方法，以及由此获得的催化裂解催化剂。

本发明的目的之二是提供用于上述简化流程的制备方法的制备系统。

30 为了实现上述目的，本发明提供了一种催化裂化催化剂，其特征在于所述催化剂含有一种含稀土的分子筛，所述催化剂的稀土分散度 D 值为 0.8-1，优选 0.85-0.99，更优选 0.86-0.98。

根据本发明的催化裂化催化剂，所述含稀土的分子筛具有 FAU 结构，优选地，所述含稀土的分子筛是含稀土的 Y 型分子筛。

根据本发明的催化裂化催化剂，以 100 重量%的干基计，所述的催化裂化催化剂含有：

- 10-30 重量%的无机氧化物粘结剂，
30-50 重量%的天然矿物质，和
5 20-60 重量%的含稀土的分子筛；
优选地，所述的催化裂化催化剂含有：
15-30 重量%的无机氧化物粘结剂，
33-48 重量%的天然矿物质，和
30-50 重量%的含稀土的分子筛。

- 10 根据本发明的催化裂化催化剂，以干基计，所述的催化裂化催化剂的碱金属含量（以氧化物计）为 ≤ 0.3 重量%，优选地， ≤ 0.2 重量%。

- 根据本发明的催化裂化催化剂，所述的催化裂化催化剂的结晶度保留度为 42.5%-45.5%，其中结晶度保留度（%）=100-（新鲜样品的结晶度-老化样品的结晶度）/新鲜样品的结晶度*100，老化样品是将新鲜样品
15 经 800°C、100%水蒸气、17 小时老化处理后得到的。

- 为了实现上述目的，本发明提供了催化裂化催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括：将包括 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐溶液的混合溶液进行接触处理，过滤、水洗得到的含稀土 NaY 分子筛、无机氧化物粘结剂、天然矿物质在内的原料混合打浆后成型；将成
20 型物在外部施加压力以及外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理；再经铵交换脱除碱金属。

- 本发明的制备方法中，以干基计，所述的催化裂化催化剂含有 10-30 重量%的无机氧化物粘结剂、30-50 重量%的天然矿物质和 20-60 重量%的含稀土 NaY 分子筛。优选的，含有 15-25 重量%的无机氧化物粘结剂、
25 33-48 重量%的天然矿物质和 30-50 重量%的含稀土 NaY 分子筛。

所述催化裂化催化剂，利用 EPMA（电子探针显微分析，Electron Probing Mapping Analysis）分析，催化剂中稀土的 D 值 $\geq 80\%$ 、优选 D 值 $\geq 85\%$ 。

- 在本发明中，所述的 D 值表征了稀土原子在催化剂中分布的均匀程度。
30 D 值越接近于 100%，代表分布越均匀。具体来说，随机选取催化剂（通常是微球形状，例如直径为 1-150 μm ）的任意剖面，在该剖面内选取 20 个边长为 10nm 的小正方形，通过电子探针显微分析（EPMA）获得每个小正方形内的稀土含量（原子个数/原子个数），20 个稀土含量中的最低值/20 个稀土含量的平均值的比值为该剖面的 d 值，5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖

面的 d 值的均值作为催化剂的 D 值。

本发明的制备方法中，所述的催化裂化催化剂以干基计，碱金属以氧化物计为 ≤ 0.3 重量%。

5 本发明的制备方法中，所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子中的一种或多种的氯化物的水溶液；所述的铵盐溶液选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种溶液或者多种溶液的混合物。

本发明的制备方法中，所述的 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100℃（例如 40-90℃）下进行。

10 本发明的制备方法中，所述的含稀土 NaY 分子筛中，以氧化稀土计，稀土含量为 1 至 20 重量%、优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470 nm，结晶度为 30 至 60%。

15 本发明的制备方法中，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。其中，所述的胶溶拟薄水铝石是将拟薄水铝石与水混合打浆后，向浆液中加入盐酸进行酸化得到的，所述盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比为 0.05 至 0.50。优选的，所述的无机氧化物粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶，二者优选的重量配比为 0.1 至 2: 1。

20 本发明的制备方法中，所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种。

本发明的制备方法中，所述的成型为喷雾干燥造粒成型得到直径为 1-150 μ m 的微球，该操作为本领域技术人员所熟知。

25 本发明的制备方法中，所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种的混合物。所述的碱性物质选自氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。所述酸性物质和碱性物质的添加以其溶解后水溶液浓度为 1 至 50%。所述的酸性物质或碱性物质与分子式质量比例为 0.01 至 0.5:1。

30 本发明的制备方法中，所述的水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行。所述的气氛环境，以由外部施加压力和外部施加水而获得，其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100%水蒸气。优选的，所述的气氛环境，其表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa 并含 30%至 100%水蒸气、更优选 60 至 100%水蒸气。所述的水

热焙烧处理在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃下进行。所述的外部施加压力是指从外部针对成型物的水热焙烧处理过程中施加一定压力，例如，可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。所述的外部施加水的量，以满足所述的气氛环境含 1 至 100%水蒸气为准。

- 5 本发明的制备方法中，所述的铵交换是为了将催化剂中的碱金属含量降低至 ≤ 0.3 重量%（如 ≤ 0.2 重量%），铵交换之后，通常需要再经洗涤、干燥（例如闪蒸干燥）过程得到催化裂化催化剂成品。

本发明的制备方法中，除了含稀土 NaY 分子筛、无机氧化物粘结剂、天然矿物质之外，所述的原料还可以有 ZSM-5 分子筛。

- 10 为了实现上述目的，本发明还提供了一种催化裂化催化剂的制备系统，其特征在于该系统主要由 NaY 分子筛稀土交换装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成。

- 所述制备系统中，所述的原料混合装置接收包括与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐溶液的混合溶液进行接触处理得到的含稀土 NaY 分子筛、无机氧化物粘结剂、天然矿物质在内的催化剂原料。

所述制备系统中，所述的成型装置为喷雾干燥成型装置。

所述制备系统中，所述的水热焙烧装置设置有含酸性物质或碱性物质的水溶液入口和气体增压接口。

- 本发明提供的制备系统的一种具体形式如图 2 所示。从图 2 可见，
20 在所述的 NaY 分子筛稀土交换装置中，NaY 分子筛通过与稀土盐溶液或稀土盐溶液和铵盐溶液接触进行稀土交换后得到含稀土 NaY 分子筛，过滤、水洗得到滤饼；在所述的原料混合装置中，将含稀土 NaY 分子筛、无机氧化物粘结剂、天然矿物质在内的催化剂原料进行混合喷剂成型；在所述的加压水热焙烧装置中，将喷剂成型物与含酸性物质或碱性物质的水溶液接触后，加压处理。

本发明提供了下述技术方案：

1. 一种催化裂化催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括：将包括 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐溶液的混合溶液进行接触处理、过滤水洗得到的含稀土 NaY 分子筛、无机氧化物粘结剂、天然矿物质在内的原料混合打浆后成型；将成型物在外部施加压力以及外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理；
30 再经铵交换脱除碱金属。

2. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，以干基计，所述的催化裂化催化剂含有 10-30 重量%的无机氧化物粘结剂、30-50 重量%的天然矿物

质和 20-60 重量%的含稀土 NaY 分子筛；优选的，含有 15-25 重量%的无机氧化物粘结剂、33-48 重量%的天然矿物质和 30-50 重量%的含稀土 NaY 分子筛。

3. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的催化裂化催化剂以干基计，碱金属以氧化物计为 ≤ 0.2 重量%。

4. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子中的一种或多种的氯化物的水溶液；所述的铵盐溶液选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种溶液或者多种溶液的混合物。

5. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100℃（例如 40-90℃）下进行。

6. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的含稀土 NaY 分子筛中，以氧化稀土计，稀土含量为 1 至 20 重量%、优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470 nm，结晶度为 30 至 60%。

7. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

8. 按照技术方案 7 的制备方法，其中，所述的胶溶拟薄水铝石是将拟薄水铝石与水混合打浆后，向浆液中加入盐酸进行酸化得到的，所述盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比为 0.05 至 0.50。

9. 按照技术方案 8 的制备方法，其中，所述的无机氧化物粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶，二者的重量比例优选为 0.1 至 2: 1。

10. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种。

11. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

12. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种的混合物。

13. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的碱性物质选自氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

14. 按照技术方案 1 的制备方法, 其中, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

15. 按照技术方案 14 的制备方法, 其中, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa 并含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

16. 按照技术方案 1 的制备方法, 其中, 所述的水热焙烧处理在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃ 下进行。

17. 按照技术方案 1 的制备方法, 所述的原料还包括 ZSM-5 分子筛。

18. 一种催化裂化催化剂的制备系统, 其特征在于该系统主要由 NaY 分子筛稀土交换装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成。

19. 按照技术方案 18 的制备系统, 其中, 所述的 NaY 分子筛稀土交换装置包括稀土盐溶液导入设备或者稀土盐溶液和铵盐溶液导入设备以及过滤、水洗设备。

20. 按照技术方案 18 的制备系统, 其中, 所述的原料混合装置接收来自 NaY 分子筛稀土交换装置得到的含稀土的 NaY 分子筛、来自无机氧化物粘结剂处理装置的无机氧化物粘结剂在内的催化剂原料。

21. 按照技术方案 18 的制备系统, 其中, 所述的成型装置为喷雾干燥成型装置。

22. 按照技术方案 18 的制备系统, 其中, 所述的加压水热焙烧装置设置有含酸性物质或碱性物质的水溶液入口和气体增压接口。

本发明还提供了下述一组技术方案:

1. 一种催化裂化催化剂, 其特征在于所述催化剂含有一种含稀土的分子筛, 所述催化剂的稀土分散度 D 值为 0.8-1, 优选 0.85-0.99, 更优选 0.86-0.98; 例如所述 D 值是通过下述方法测定的: 随机选取催化剂的任意剖面, 在该剖面内选取 20 个边长为 10nm 的小正方形, 通过电子探针显微分析 (EPMA) 获得每个小正方形内的稀土含量 (原子个数/原子个数), 20 个稀土含量中的最低值/20 个稀土含量的平均值的比值为该剖面的 d 值, 5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖面的 d 值的均值作为催化剂的 D 值。

2. 根据前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂, 其特征在于所述含稀土的分子筛具有 FAU 结构, 优选地, 所述含稀土的分子筛是含稀土的 Y 型分子筛。

3. 根据前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂, 其特征在于以 100 重量% 的干基计, 所述的催化裂化催化剂含有:

10-30 重量%的无机氧化物粘结剂，
30-50 重量%的天然矿物质，和
20-60 重量%的含稀土的分子筛；
优选地，所述的催化裂化催化剂含有：

5 15-30 重量%的无机氧化物粘结剂，
33-48 重量%的天然矿物质，和
30-50 重量%的含稀土的分子筛。

4. 根据前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其特征在于以干基计，所述的催化裂化催化剂的碱金属含量(以氧化物计)为 ≤ 0.3 重量%，
10 优选地， ≤ 0.2 重量%。

5. 根据前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂，其特征在于所述的催化裂化催化剂的结晶度保留度为 42.5%-45.5%，
其中

结晶度保留度 (%) = $100 - (\text{新鲜样品的结晶度} - \text{老化样品的结晶度})$
15 /新鲜样品的结晶度*100，

老化样品是将新鲜样品经 800°C、100%水蒸气、17 小时老化处理后得到的。

6. 一种制备前述技术方案中任一项的催化裂化催化剂的方法，其特征在于该方法包括：

20 (1) 将分子筛(如 NaY 分子筛)与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐溶液的混合溶液进行接触处理、过滤水洗得到的含稀土的分子筛；

(2) 将包括无机氧化物粘结剂、天然矿物质、和含稀土的分子筛在内的原料混合、打浆、成型而获得成型物；

(3) 将成型物在外部施加压力以及外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理；
25

(4) 使步骤(3)的产物经受铵交换。

7. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子中的一种或多种的氯化物的水溶液；所述的铵盐溶液选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种溶液或者多种溶液的混合物。
30

8. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100°C (例如 40-90°C) 下进行。

9. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的含稀土 NaY 分子

筛中，以氧化稀土计，稀土含量为 1 至 20 重量%、优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470 nm，结晶度为 30 至 60%。

10. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

11. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的胶溶拟薄水铝石是将拟薄水铝石与水混合打浆后，向浆液中加入盐酸进行酸化得到的，所述盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比为 0.05 至 0.50。

12. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的无机氧化物粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶，二者的重量比例优选为 0.1 至 2: 1。

13. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种。

14. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

15. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种的混合物。

16. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的碱性物质选自氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

17. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

18. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的气氛环境，其表观压力为 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa 并含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

19. 前述技术方案中任一项的方法，其中，所述的水热焙烧处理在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃ 下进行。

20. 前述技术方案中任一项的方法，所述的原料还包括 ZSM-5 分子筛。

21. 一种制备技术方案 1-5 中任一项的催化裂化催化剂的系统，其特征在于该系统主要由分子筛（如 NaY 分子筛）稀土交换装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成。

22. 前述技术方案中任一项的制备系统，其中，所述的分子筛稀土

交换装置包括稀土盐溶液导入设备或者稀土盐溶液和铵盐溶液导入设备以及过滤、水洗设备。

23. 前述技术方案中任一项的制备系统，其中，所述的原料混合装置接收来自分子筛稀土交换装置得到的含稀土的分子筛、来自无机氧化物粘结剂处理装置的无机氧化物粘结剂在内的催化剂原料。

24. 前述技术方案中任一项的制备系统，其中，所述的成型装置为喷雾干燥成型装置。

25. 前述技术方案中任一项的制备系统，其中，所述的加压水热焙烧装置设置有含酸性物质或碱性物质的水溶液入口和气体增压接口。

10 在本发明中，除非另外规定，数量如百分数是基于重量的。

在本发明中，除非另外规定，组合物的重量百分数含量的总和是 100wt%。

在本发明中，室温是指 26℃。

在本发明中，例如，含 1-100%水蒸气是指水分含量为至少 1%的空气气氛，或 100%水蒸气气氛（纯水蒸气气氛）。

15 在本发明中，所述的 D 值表征了稀土原子在催化剂中分布的均匀程度。D 值越接近于 100%，代表分布越均匀。具体来说，随机选取催化剂（通常是微球形状，例如直径为 1-150μm）的任意剖面，在该剖面内选取 20 个边长为 10nm 的小正方形，通过电子探针显微分析（EPMA）获得每个小正方形内的稀土含量（原子个数/原子个数），20 个稀土含量中的最低值/20 个稀土含量的平均值的比值为该剖面的 d 值，5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖面的 d 值的均值作为催化剂的 D 值。

25 本发明提供的制备方法，具有制备流程短的特点，该方法所制备得到的催化裂化催化剂用于重油催化裂化时具有优异的重油转化能力，更高的汽油和柴油收率，更低的焦炭选择性；特别是在减少催化剂中分子筛含量的情况下可获得转化率相当，汽油、柴油收率均有提高的有益效果。

附图说明

图 1 为现有技术常规的催化剂制备流程图。

图 2 为本发明提供的催化剂制备系统流程图。

具体实施方式

30 下面通过实施例对本发明作进一步说明一种催化裂化催化剂短流程制备方法，但并不因此而限制本发明的内容。

在各实施例和对比例中，稀土 NaY 分子筛产品晶胞常数和结晶度用 X 射线衍射(XRD)确定。

其他原料的性质如下：高岭土（苏州中国高岭土公司，固含量 75 重量%），铝溶胶（长岭催化剂分公司，氧化铝含量为 21.5 重量%），拟薄水铝石（固含量 10 重量%）。

5 使用 EPMA（型号 JXA-8230 电子探针显微分析仪）定量分析样品剖面的稀土的 D 值，具体来说，随机选取样品的 5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖面，在每个剖面内选取 20 个边长为 10nm 的小正方形，通过电子探针显微分析（EPMA）获得每个小正方形内的稀土含量（原子个数/原子个数），20 个稀土含量中的最低值/20 个稀土含量的平均值的比值为该剖面的 d 值，5 个剖面的 d 值的均值为该样品的稀土的 D 值。

10 实施例 1

取 100 g NaY 分子筛（中国石化催化剂公司长岭分公司，灼减 74.1 重%，结晶度 89.3%，下同）和 1800 g 去离子水混合打浆，加入 20 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液和 2 g 氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1 h，经过滤、水洗、干燥后，得到稀土 NaY 分子筛。

15 将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂（直径为 1-150μm）。

20 将微球催化剂在外部施加压力并添加 7 g 氨水，然后在 500℃、表观压力 0.3 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 2 h，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h，得到的催化剂样品，记为 JC-1。

催化剂样品 JC-1 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

实施例 2

30 取 100 g NaY 分子筛和 1000 g 去离子水混合打浆，加入 16 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液和 8 g 氯化铵固体，搅匀后升温至 60℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.5 h，经过滤、水洗、干燥后，得到稀土 NaY 分子筛。

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

铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂(直径为 1-150μm)。

- 5 将微球催化剂在外部施加压力并添加含 10 g 氯化铵的氯化铵水溶液, 然后在 430℃、表观压力 0.8 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 0.5 h, 再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤(其中, 氯化铵: 微球催化剂: 水=0.2:1:10)至氧化钠含量小于 0.30 重量%, 然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤, 放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h, 得到的催化剂
- 10 样品, 记为 JC-2。

催化剂样品 JC-2 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

实施例 3

- 取 100 g NaY 分子筛和 2200 g 去离子水混合打浆, 加入 24 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液, 搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调
- 15 节浆液 pH 值至 3.5, 恒温搅拌 1 h, 经过滤、水洗、干燥后, 得到稀土 NaY 分子筛。

- 将拟薄水铝石与去离子水混合打浆, 并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶, 酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20, 升温至 65℃酸化 1 小时, 分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶, 搅拌 20 分钟, 之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛, 搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液, 喷雾干燥制成微球催化剂(直径为 1-150μm)。
- 20

- 将微球催化剂在外部施加压力并添加含 12 g 碳酸氢铵的碳酸氢铵水溶液, 然后在 520℃、表观压力 0.4 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙
- 25 烧处理 1.5 h, 再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤(其中, 氯化铵: 微球催化剂: 水=0.2:1:10)至氧化钠含量小于 0.30 重量%, 然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤, 放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h, 得到的催化剂样品, 记为 JC-3。

催化剂样品 JC-3 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

- 30 实施例 4

取 100 g NaY 分子筛和 2800 g 去离子水混合打浆, 加入 28 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液, 搅匀后升温至 80℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.8, 恒温搅拌 1 h, 经过滤、水洗、干燥后, 得到稀土 NaY 分子筛。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂（直径为 1-150μm）。

将微球催化剂在外部施加压力并添加含 9 g 碳酸钠的碳酸钠的水溶液，然后在 580℃、表观压力 0.5 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 2 h，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h，得到的催化剂样品，记为 JC-4。

催化剂样品 JC-4 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

实施例 5

取 100 g NaY 分子筛和 2000 g 去离子水混合打浆，加入 32 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1 h，经过滤、水洗、干燥后，得到稀土 NaY 分子筛。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂（直径为 1-150μm）。

将微球催化剂在外部施加压力并添加含 10 g 氯化铵的氯化铵与氨水的缓冲溶液，然后在 550℃、表观压力 0.4 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 1.5 h，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h，得到的催化剂样品，记为 JC-5。

催化剂样品 JC-5 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

实施例 6

取 100 g NaY 分子筛和 1800 g 去离子水混合打浆，加入 20 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液和 2 g 氯化铵固体，搅匀后升温至

70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1 h，经过滤、水洗、干燥后，得到稀土 NaY 分子筛。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂（直径为 1-150μm）。

将微球催化剂在外部施加压力并添加 2 g 盐酸和水，然后在 430℃、表观压力 0.6 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 2 h，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h，得到的催化剂样品，记为 JC-6。

催化剂样品 JC-6 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

15 实施例 7

取 100 g NaY 分子筛和 1800 g 去离子水混合打浆，加入 20 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液和 2 g 氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1 h，经过滤、水洗、干燥后，得到稀土 NaY 分子筛。

20 将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂（直径为 1-150μm）。

25 将微球催化剂在外部施加压力并添加水和 3 g 氢氧化钠固体，然后在 400℃、表观压力 0.8 MPa、100%水蒸汽气氛下加压水热焙烧处理 2 h，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，30 放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h，得到的催化剂样品，记为 JC-7。

催化剂样品 JC-7 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

对比例 1 至 7

对比例 1 至 7 说明常压水热焙烧得到的催化剂对比样品。

对比例 1 至 7 顺序分别对应于实施例 1 至 7，区别在于焙烧条件为常

压(表观压力 0 MPa)。所得催化裂化催化剂对比样品,顺序记为 DBC-1、DBC-2、DBC-3、DBC-4、DBC-5、DBC-6、DBC-7。

催化剂对比样品 DBC-1、DBC-2、DBC-3、DBC-4、DBC-5、DBC-6、DBC-7 以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

5 参考例 1

参考例 1 说明现有技术中常规工业催化裂化催化剂制备方法和对比样品。

取 100 g NaY 分子筛(中国石化催化剂公司长岭分公司,灼减 74.1 重%,结晶度 89.3%,下同)和 1800 g 去离子水混合打浆,加入 20 mL 浓度为 357 g RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液和 2 g 氯化铵固体,搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5,恒温搅拌 1 h,经过滤、水洗、干燥后,进行第一次焙烧处理,得到稀土 NaY 分子筛;将稀土 NaY 分子筛打浆并与铵盐溶液或酸溶液接触处理,过滤、水洗、干燥后,进行第二次焙烧处理,得到稀土 NaY 分子筛成品。

15 将拟薄水铝石与去离子水混合打浆,并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶,酸铝比(所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比)为 0.20,升温至 65℃酸化 1 小时,分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶,搅拌 20 分钟,之后再向其中分别加入上述稀土 NaY 分子筛成品,搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液,喷雾干燥制成微球催化剂(直径为 1-150μm)。

将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时,再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤(其中,氯化铵:微球催化剂:水=0.2:1:10)至氧化钠含量小于 0.30 重量%,然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤,放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 h,得到的催化剂样品,记为 DBC-1C。

25 催化剂以干基计的配比及分散度 D 值见表 1。

表 1

	催化剂编号	稀土 NaY 分子筛重量%	高岭土重量%	胶溶拟薄水铝石重量%	铝溶胶重量%	分散度 D
实施例 1	JC-1	33	42	15	10	94%
实施例 2	JC-2	33	42	15	10	87%
实施例 3	JC-3	33	42	15	10	92%

	催化剂编号	稀土 NaY 分子筛重量%	高岭土重量%	胶溶拟薄水铝石重量%	铝溶胶重量%	分散度 D
实施例 4	JC-4	33	42	15	10	89%
实施例 5	JC-5	33	42	15	10	86%
实施例 6	JC-6	33	42	15	10	88%
实施例 7	JC-7	33	42	15	10	91%
对比例 1	DBC-1	33	42	15	10	76%
对比例 2	DBC-2	33	42	15	10	70%
对比例 3	DBC-3	33	42	15	10	75%
对比例 4	DBC-4	33	42	15	10	73%
对比例 5	DBC-5	33	42	15	10	68%
对比例 6	DBC-6	33	42	15	10	75%
对比例 7	DBC-7	33	42	15	10	73%
参考例 1	DBC-1C	37	33	20	10	78%

测试例 1

测试例 1 说明催化裂化催化剂样品的水热稳定性测试情况。

将实施例 1-7 的催化裂化催化剂样品 JC-1 至 JC-7、对比例 1-7 的对比样品 DBC-1 至 DBC-7 和参考例 1 的对比样品 DBC-1C，即新鲜样品分别经 800℃、100%水蒸气、17h 水热老化处理得到老化样品。

新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 2。

表 2

样品编号		新鲜样品		老化样品	
		晶胞, nm	结晶度/(%w)	晶胞, nm	结晶度/(%w)
实施例 1	JC-1	2.470	25.4	2.432	11.5
实施例 2	JC-2	2.469	24.9	2.431	10.8
实施例 3	JC-3	2.469	25.1	2.430	11.2
实施例 4	JC-4	2.470	24.8	2.431	11.0
实施例 5	JC-5	2.468	25.1	2.430	10.7
实施例 6	JC-6	2.469	24.9	2.431	10.9
实施例 7	JC-7	2.470	25.2	2.431	11.1
对比例 1	DBC-1	2.469	23.6	2.428	9.1
对比例 2	DBC-2	2.468	23.2	2.427	8.6
对比例 3	DBC-3	2.467	23.4	2.428	9.2
对比例 4	DBC-4	2.468	22.9	2.427	9.3
对比例 5	DBC-5	2.466	23.7	2.426	8.9
对比例 6	DBC-6	2.468	23.0	2.427	9.1
对比例 7	DBC-7	2.468	24.3	2.427	9.2
参考例 1	DBC-1C	2.465	22.7	2.428	9.6

由表 2 可见, 本发明制备方法所得的催化裂化催化剂经 800℃、100% 水蒸气、17h 水热老化处理后得到的老化样品仍具有较高的结晶度, 结晶度均明显高于对比样品, 说明在加压水蒸气条件下处理后, 相比常压水蒸气焙烧, 具有较高的水热稳定性, 水热稳定性显著提高。

测试例 2

测试例 2 说明本发明的制备方法得到的催化裂化催化剂的技术效果。

分别将上述催化剂样品 JC-1 至 JC-7 和对比催化剂样品 DBC-1 至 DBC-7 经 800℃、100%水蒸气、17h 水热老化处理后进行 ACE 评价。

ACE 评价条件: 原料油为长炼蜡油掺 20%长炼渣油 (物化性质见表 3), 剂油比 5.0, 反应温度为 520℃, 再生温度为 600℃。

评价结果见表 4。

表 3

项目	VGO
密度 (293K), g/cm ³	0.909
残炭, wt. %	3.5

项目	VGO
饱和烃, wt. %	61.6
芳香烃, wt. %	26.2
胶质+沥青质, wt. %	8.9

表 4

催化剂	干气重%	液化气重%	汽油重%	柴油重%	油浆重%	生焦因子	转化率重%
JC-1	1.86	15.18	49.21	17.54	11.23	1.96	72.23
JC-2	2.05	15.57	48.86	17.68	11.45	2.06	70.91
JC-3	2.02	15.84	48.67	17.82	11.56	2.05	70.42
JC-4	2.08	16.01	48.59	17.54	11.86	2.07	70.15
JC-5	2.21	16.40	47.95	17.86	12.03	2.12	69.84
JC-6	2.11	16.84	47.84	17.58	11.98	2.11	70.84
JC-7	2.08	16.87	47.98	17.24	11.87	2.08	71.01
DBC-1	2.34	16.92	47.29	16.54	11.86	2.10	69.84
DBC-2	2.45	16.81	47.12	16.59	11.95	2.11	69.75
DBC-3	2.58	16.76	47.02	16.75	12.01	2.12	69.58
DBC-4	2.45	16.48	46.89	16.41	12.24	2.20	68.79
DBC-5	2.47	16.95	47.15	16.47	12.21	2.25	69.75
DBC-6	2.19	17.02	47.24	16.53	12.12	2.21	69.42
DBC-7	2.15	16.89	47.29	16.84	12.01	2.13	69.97
DBC-1C	2.26	16.83	47.55	16.39	11.57	2.26	72.04

由表 4 可见，本发明的催化裂化催化剂具有优异的重油转化能力和更高的汽油收率。例如，相比于 DBC-1C（分子筛含量 37%）对比样品，本发明的 JC-1（分子筛含量 33%）样品表现出具有较优异的重油裂化活性，转化率相当，汽油收率提高 1.7 个百分点，柴油收率提高 1.1 个百分点，生焦因子下降 0.30。

实施例 8

同实施例 1，区别在于催化剂以干基计的配比中无机氧化物粘结剂改变含量为 30%、天然矿物质改变含量为 33%、含稀土 NaY 分子筛为 37%。所得催化裂化催化剂样品，记为 JC-8。

样品 JC-8 以干基计的配比及分散度 D 值见表 5，新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 6，ACE 评价结果见表 7。

实施例 9

同实施例 1，区别在于催化剂以干基计的配比中无机氧化物粘结剂改变含量为 22%、天然矿物质改变含量为 48%、含稀土 NaY 分子筛为 30%。

所得催化裂化催化剂样品，记为 JC-9。

样品 JC-9 以干基计的配比及分散度 D 值见表 5，新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 6，ACE 评价结果见表 7。

5 实施例 10

同实施例 1，区别在于催化剂以干基计的配比中无机氧化物粘结剂改变含量为 15%、天然矿物质改变含量为 35%、含稀土 NaY 分子筛为 50%。

所得催化裂化催化剂样品，记为 JC-10。

10 样品 JC-10 以干基计的配比及分散度 D 值见表 5，新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 6，ACE 评价结果见表 7。

对比例 8-10

对比例 8-10 说明常压水热焙烧得到的催化剂对比样品。

15 对比例 8-10 顺序对应于实施例 8-10，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。所得催化裂化催化剂对比样品，记为 DBC-8、DBC-9、DBC-10。

对比样品 DBC-8、DBC-9、DBC-10 以干基计的配比及分散度 D 值见表 5，新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 6，ACE 评价结果见表 7。

20 表 5

	催化剂编号	稀土 NaY 分子筛重量%	高岭土重量%	胶溶拟薄水铝石重量%	铝溶胶重量%	分散度 D
实施例 8	JC-8	37	33	15	15	95%
实施例 9	JC-9	30	48	15	7	89%
实施例 10	JC-10	50	35	10	5	98%
对比例 8	DBC-8	37	33	15	15	75%
对比例 9	DBC-9	30	48	15	7	68%
对比例 10	DBC-9	50	35	10	5	64%

表 6

样品编号		新鲜样品		老化样品	
		晶胞, nm	结晶度/(w)	晶胞, nm	结晶度/(w)
实施例 8	JC-8	2.470	28.5	2.432	12.9
实施例 9	JC-9	2.469	23.1	2.430	10.5
实施例 10	JC-10	2.471	38.5	2.435	17.4
对比例 8	DBC-8	2.469	26.5	2.428	10.2
对比例 9	DBC-9	2.467	21.5	2.425	8.3
对比例 10	DBC-10	2.469	35.8	2.430	13.8

表 7

催化剂	干气重%	液化气重%	汽油重%	柴油重%	油浆重%	生焦因子	转化率重%
JC-8	1.91	15.61	50.62	18.04	10.51	2.02	74.30
JC-9	1.79	14.63	47.42	16.90	13.57	1.89	69.60
JC-10	2.37	16.98	52.56	19.58	6.45	1.96	78.97
DBC-8	2.42	16.40	48.97	16.84	11.35	2.12	70.23
DBC-9	2.13	15.69	45.21	15.12	14.67	2.01	66.97
DBC-10	2.31	17.54	50.11	17.89	8.79	2.08	75.73

实施例 11

同实施例 1, 区别在于其中的天然矿物质高岭土改为蒙脱土、粘结剂
5 (胶溶拟薄水铝石和铝溶胶) 改为 (胶溶拟薄水铝石和硅铝溶胶)。

所得催化裂化催化剂样品, 记为 JC-11。

样品 JC-11 以干基计的配比及分散度 D 值见表 8, 新鲜样品的晶胞和
结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 9, ACE 评价结果见
表 10。

10 实施例 12

同实施例 1, 区别在于其中的天然矿物质高岭土改为累托土、粘结剂
(胶溶拟薄水铝石和铝溶胶) 改为 (硅溶胶和铝溶胶)。

所得催化裂化催化剂样品, 记为 JC-12。

样品 JC-12 以干基计的配比及分散度 D 值见表 8, 新鲜样品的晶胞和
15 结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见表 9, ACE 评价结果见
表 10。

表 8

	催化剂 编号	稀土 NaY 分子 筛, 重量%	天然矿 物质	无机氧化物粘结剂		分散度 D 值
			重量%	重量%	重量%	
实施 例 1	JC-1	33	高岭土 42	胶溶拟薄水 铝石 15	铝溶胶 10	93%
实施 例 11	JC-11	33	蒙脱土 42	胶溶拟薄水 铝石 15	硅铝溶 胶 10	88%
实施 例 12	JC-12	33	累托土 42	硅溶胶 15	铝溶胶 10	90%

表 9

样品编号		新鲜样品		老化样品	
		晶胞, nm	结晶度/(%)(w)	晶胞, nm	结晶度/(%)(w)
实施 例 1	JC-1	2.470	25.4	2.432	11.5
实施 例 11	JC-11	2.470	25.2	2.431	10.9
实施 例 12	JC-12	2.470	25.1	2.431	11.1

表 10

催化剂	干气重%	液化气重%	汽油重%	柴油重%	油浆重%	生焦因子	转化率重%
JC-1	1.86	15.18	49.21	17.54	11.23	1.96	72.23
JC-11	1.80	14.68	47.58	16.96	12.86	1.89	69.83
JC-12	1.82	15.12	48.57	17.10	12.02	1.94	71.08

在本发明中, 组合物的重量百分数含量的总和是 100wt%。

- 5 以上详细描述了本发明的优选实施方式, 但是, 本发明并不限于上述实施方式中的具体细节, 在本发明的技术构思范围内, 可以对本发明的技术方案进行多种简单变型, 这些简单变型均属于本发明的保护范围。

- 另外需要说明的是, 在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征, 在不矛盾的情况下, 可以通过任何合适的方式进行组合, 为了避
10 免不必要的重复, 本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外, 本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合, 只要其不违背本发明的思想, 其同样应当视为本发明所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种催化裂化催化剂,其特征在于所述催化剂含有一种含稀土的分子筛,所述催化剂的稀土分散度 D 值为 0.8-1,优选 0.85-0.99,更优选 0.86-0.98。

5 2. 根据前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂,其特征在于所述含稀土的分子筛具有 FAU 结构,优选地,所述含稀土的分子筛是含稀土的 Y 型分子筛。

3. 根据前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂,其特征在于以 100 重量%的干基计,所述的催化裂化催化剂含有:

10 10-30 重量%的无机氧化物粘结剂,
30-50 重量%的天然矿物质, 和
20-60 重量%的含稀土的分子筛;
优选地,所述的催化裂化催化剂含有:
15 15-30 重量%的无机氧化物粘结剂,
33-48 重量%的天然矿物质, 和
30-50 重量%的含稀土的分子筛。

4. 根据前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂,其特征在于以干基计,所述的催化裂化催化剂的碱金属含量(以氧化物计)为 ≤ 0.3 重量%,优选地, ≤ 0.2 重量%。

20 5. 根据前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂,其特征在于所述的催化裂化催化剂的结晶度保留度为 42.5%-45.5%,

其中

结晶度保留度 (%) = $100 - (\text{新鲜样品的结晶度} - \text{老化样品的结晶度}) / \text{新鲜样品的结晶度} \times 100$,

25 老化样品是将新鲜样品经 800°C、100%水蒸气、17 小时老化处理后得到的。

6. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂化催化剂的方法,其特征在于该方法包括:

(1) 将分子筛(如 NaY 分子筛)与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐溶液的混合溶液进行接触处理、过滤水洗得到的含稀土的分子筛;

(2) 将包括无机氧化物粘结剂、天然矿物质、和含稀土的分子筛在内的原料混合、打浆、成型而获得成型物;

(3) 将成型物在外部施加压力以及外部添加含酸性物质或碱性物质

的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理；

(4) 使步骤(3)的产物经受铵交换。

7. 前述权利要求中任一项的方法，其中

所述稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子中的一种或多种的氯化物的水溶液；

所述的铵盐溶液选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种溶液或者多种溶液的混合物。

8. 前述权利要求中任一项的方法，其中，所述的分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100℃（例如 40-90℃）下进行。

9. 前述权利要求中任一项的方法，其中，所述的含稀土分子筛中，以氧化稀土计，稀土含量为 1 至 20 重量%、优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470 nm，结晶度为 30 至 60%。

10. 前述权利要求中任一项的方法，其中，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种；

优选地，所述的胶溶拟薄水铝石是将拟薄水铝石与水混合打浆后，向浆液中加入盐酸进行酸化得到的，所述盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比为 0.05 至 0.50；

20 更优选地，所述的无机氧化物粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶，二者的重量比例优选为 0.1 至 2: 1。

11. 前述权利要求中任一项的方法，其中，所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种。

25 12. 前述权利要求中任一项的方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

13. 前述权利要求中任一项的方法，其中

所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸和硝酸中的一种或多种的混合物；和

所述的碱性物质选自氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物；

所述的气氛环境的表观压力为 0.01 至 1.0MPa，例如 0.1 至 0.8MPa，优选 0.3 至 0.6MPa；

所述的气氛环境包含 1 至 100% 水蒸气, 例如 30% 至 100% 水蒸气, 优选 60 至 100% 水蒸气;

所述的水热焙烧处理在 300 至 800°C、优选 400 至 600°C 下进行。

5 14. 前述权利要求中任一项的方法, 所述的原料还包括 ZSM-5 分子筛。

15. 一种制备权利要求 1-5 中任一项的催化裂化催化剂的系统, 其特征在于该系统主要由分子筛 (如 NaY 分子筛) 稀土交换装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成,

其中,

10 所述的分子筛稀土交换装置包括稀土盐溶液导入设备或者稀土盐溶液和铵盐溶液导入设备以及过滤、水洗设备;

所述的原料混合装置接收来自分子筛稀土交换装置得到的含稀土的分子筛、来自无机氧化物粘结剂处理装置的无机氧化物粘结剂在内的催化剂原料;

15 所述的成型装置为喷雾干燥成型装置; 和

所述的加压水热焙烧装置设置有含酸性物质或碱性物质的水溶液入口和气体增压接口。