202237268

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202237268 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：111101189 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 11 日

(51)Int. Cl.： *B01J29/08 (2006.01)* *B01J37/30 (2006.01)*
C10G11/05 (2006.01)

(30)優先權：2021/01/11 中國大陸 202110028539.8

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司 (中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
中國大陸

(72)發明人：羅一斌 LUO, YIBIN (CN) ；王成強 WANG, CHENGQIANG (CN) ；梁維軍 LIANG, WEIJUN (CN) ；舒興田 SHU, XINGTIAN (CN) ；李軍 LI, JUN (CN) ；邢恩會 XING, ENHUI (CN)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 39 頁

(54)名稱

一種催化裂解催化劑、其製備方法和製備系統

(57)摘要

本發明提供一種催化裂解催化劑的製備方法，該方法包括：將包括 NaY 分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理、過濾水洗得到的含稀土 NaY 分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的原料混合打漿後成型；將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；再經銨鹽交換脫除鹼金屬。本發明優化縮短製備催化劑流程，可降低製備成本，而且所製備的催化劑具有優異的重油轉化能力，更高的汽油和柴油收率，更低的焦炭選擇性，並相對減少分子篩在催化劑中的用量。

指定代表圖：

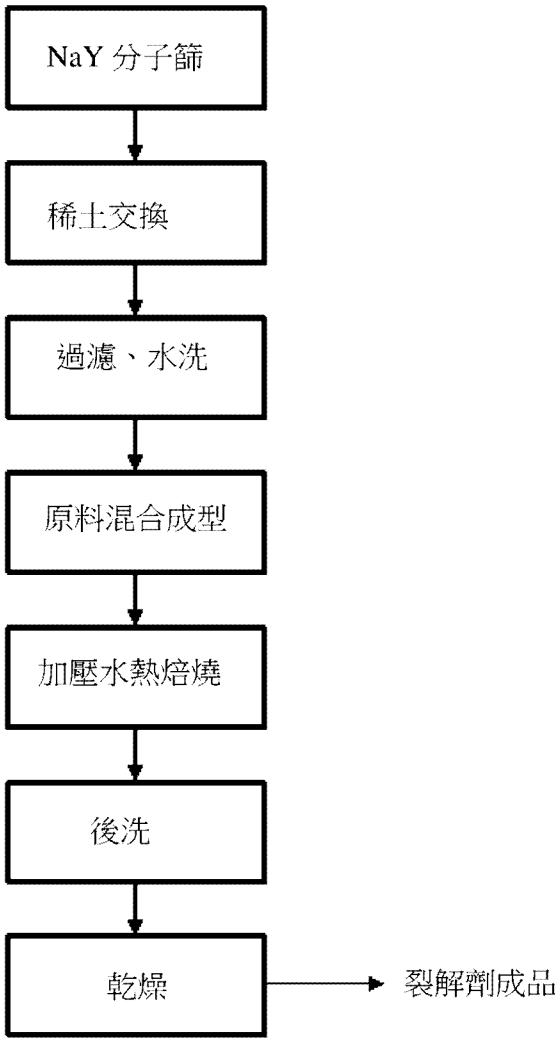


圖 2

【發明摘要】

【中文發明名稱】　一種催化裂解催化劑、其製備方法和製備系統

【中文】

本發明提供一種催化裂解催化劑的製備方法，該方法包括：將包括NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理、過濾水洗得到的含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的原料混合打漿後成型；將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；再經銨鹽交換脫除鹼金屬。本發明優化縮短製備催化劑流程，可降低製備成本，而且所製備的催化劑具有優異的重油轉化能力，更高的汽油和柴油收率，更低的焦炭選擇性，並相對減少分子篩在催化劑中的用量。

【指定代表圖】　圖2

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　一種催化裂解催化劑、其製備方法和製備系統

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種催化裂解催化劑的製備方法和製備系統，更進一步，本發明涉及一種含稀土NaY分子篩的催化裂解催化劑的短流程製備方法和製備系統。

【先前技術】

【0002】催化裂解是當今煉油廠最重要的生產技術，催化裂解裝置用於將重油和渣油轉化為汽油、柴油和輕氣體組份。在工業中，催化裂解裝置必須包括反應與催化劑高溫再生兩個部分，因此催化劑需要考慮催化活性、選擇性等因素，相較於其他類型的分子篩，Y型分子篩被更多用於裂解反應中，作為催化裂解催化劑活性組元，它在催化裂解催化劑中的主要作用是負責生產汽油範圍分子產物。

【0003】稀土交換的稀土Y分子篩是催化裂解催化劑的高活性組元。稀土Y分子篩中稀土離子由超籠向方鈉石籠中遷移，並形成含氧橋的多核陽離子結構，增加了分子篩的酸中心在高溫水熱環境下的穩定性，提高了分子篩催化劑的裂解活性和活性穩定性，從而改善催化劑的重油轉換活性和選擇性。但當NaY分子篩與稀土鹽的水溶液進行離子交換時，直徑約為0.79 nm的水合稀土離子很難通過Y分子篩六元環視窗（直徑約為0.26 nm）進入方鈉石籠。因此，在稀土Y分子篩製備過程中必須通過焙燒來除去圍繞在稀土離子周圍的水合

層，使稀土離子可以進入方鈉石籠中以至六角棱柱體內，同時這些籠內的鈉離子也借助於焙燒過程遷移出來到超籠中，總之，焙燒的結果是加速了固態離子間的晶內交換，為分子篩在水溶液中與其他陽離子例如NH_4^+、RE_3^+的交換以及降低分子篩的Na^+含量創造條件（USP3402996）。因此，如何促進稀土離子的遷移，提高可被鎖住的陽離子位置（小籠內）上稀土離子的佔有率，將直接關係到稀土Y分子篩的性能並影響以其為活性組份的催化劑的活性穩定性。為促進稀土離子遷移入方鈉石籠，工業通常採用高溫焙燒或者高溫水熱焙燒的方法，然而過高的焙燒溫度除了對工業焙燒爐的材質要求更苛刻外，已經被鎖住位置的稀土離子有返回到大籠的趨勢（Zeolites，6(4)，235，1986）。目前工業焙燒技術現狀：NaY與RE_3^+交換後得到的稀土NaY（氧化鈉含量4.5-6.0%）分子篩濾餅，需要在高溫焙燒（550-580℃）進行固態離子交換，再水溶液交換脫鈉。

【0004】 目前固態離子交換度需要進一步提升是當前面臨的主要問題。因此，如何在限定的焙燒溫度下使盡可能多的稀土離子遷移到小籠位置以進一步提高分子篩的穩定性就成為了工業上有待解決的一大技術難題。

【0005】 在CN1026225C中公開了一種稀土Y分子篩的製備方法，該方法是將NaY分子篩與RE_3^+在水溶液中進行一次離子交換後，於450至600℃、100%流動水蒸汽中焙燒1至3小時。

【0006】 在CN103508467A中公開的一種稀土Y分子篩及其製備方法，所述方法是將NaY分子篩與稀土鹽溶液或銨鹽和稀土鹽溶液混合溶液進行接觸處理，經過濾、水洗、乾燥後進行焙燒處理，得到稀土鈉Y分子篩；然後將其打漿並與銨鹽溶液接觸後不過濾，再與稀土鹽溶液混合並用鹼性液體調節漿液

pH值進行稀土沉積，或者將稀土鈉Y分子篩打漿後與銨鹽和稀土鹽溶液混合溶液進行接觸處理，再用鹼性液體調節漿液pH值進行稀土沉積，再經過濾乾燥後進行第二次焙燒處理，得到稀土Y分子篩。該方法需要經過兩交兩焙並結合沉積稀土的過程。

【0007】 現有技術中，由於焙燒工藝的限制，稀土Y分子篩中在限定的焙燒溫度下，稀土離子遷移到小籠位置過程中，仍有一部分稀土離子存在於超籠中，未能及時遷移至小籠中，導致稀土Y分子篩的水熱穩定性受到限制，進而影響其在催化裂解催化劑中的重油裂解轉化能力。

【0008】 現有技術工業生產中，催化裂解催化劑的製備流程如圖1，NaY分子篩經過稀土交換、過濾、水洗、乾燥（驟沸乾燥）、一次水熱焙燒、銨鹽交換、過濾水洗、乾燥（驟沸乾燥）、二次水熱焙燒、原料混合成型（噴劑）、焙燒、後洗（銨鹽交換、過濾水洗）、乾燥（驟沸乾燥）得到催化裂解催化劑成品。為了提升固態離子交換度，需要進行兩次水熱焙燒和一次焙燒過程，其流程比較複雜。

【發明內容】

【0009】 本發明的目的之一是針對現有技術中催化裂解催化劑中所述的稀土NaY分子篩在提升固態離子交換度時過程複雜和催化劑製備流程較複雜的問題，提供一種簡化流程的催化劑製備方法，以及由此獲得的催化裂解催化劑。

【0010】 本發明的目的之二是提供用於上述簡化流程的製備方法的製備系統。

【0011】 為了實現上述目的，本發明提供了一種催化裂解催化劑，其特徵在於所述催化劑含有一種含稀土的分子篩，所述催化劑的稀土分散度D值為0.8-1，優選0.85-0.99，更優選0.86-0.98。

【0012】 根據本發明的催化裂解催化劑，所述含稀土的分子篩具有FAU結構，優選地，所述含稀土的分子篩是含稀土的Y型分子篩。

【0013】 根據本發明的催化裂解催化劑，以100重量%的乾基計，所述的催化裂解催化劑含有：

【0014】 10-30重量%的無機氧化物黏合劑，

【0015】 30-50重量%的天然礦物質，和

【0016】 20-60重量%的含稀土的分子篩；

【0017】 優選地，所述的催化裂解催化劑含有：

【0018】 15-30重量%的無機氧化物黏合劑，

【0019】 33-48重量%的天然礦物質，和

【0020】 30-50重量%的含稀土的分子篩。

【0021】 根據本發明的催化裂解催化劑，以乾基計，所述的催化裂解催化劑的鹼金屬含量（以氧化物計）為≤0.3重量%，優選地，≤0.2重量%。

【0022】 根據本發明的催化裂解催化劑，所述的催化裂解催化劑的結晶度保留度為42.5%-45.5%，其中結晶度保留度（%）=100-（新鮮樣品的結晶度-老化樣品的結晶度）/新鮮樣品的結晶度*100，老化樣品是將新鮮樣品經800°C、100%水蒸氣、17小時老化處理後得到的。

【0023】 為了實現上述目的，本發明提供了催化裂解催化劑的製備方法，其特徵在於該方法包括：將包括NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨

鹽溶液的混合溶液進行接觸處理，過濾、水洗得到的含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的原料混合打漿後成型；將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；再經銨鹽交換脫除鹼金屬。

【0024】 本發明的製備方法中，以乾基計，所述的催化裂解催化劑含有10-30重量%的無機氧化物黏合劑、30-50重量%的天然礦物質和20-60重量%的含稀土NaY分子篩。優選的，含有15-25重量%的無機氧化物黏合劑、33-48重量%的天然礦物質和30-50重量%的含稀土NaY分子篩。

【0025】 所述催化裂解催化劑，利用EPMA（電子探針顯微分析，Electron Probing Mapping Analysis）分析，催化劑中稀土的D值≥80%、優選D值≥85%。

【0026】 在本發明中，所述的D值表徵了稀土原子在催化劑中分佈的均勻程度。D值越接近於100%，代表分佈越均勻。具體來說，隨機選取催化劑（通常是微球形狀，例如直徑為1-150 μm）的任意剖面，在該剖面內選取20個邊長為10 nm的小正方形，通過電子探針顯微分析（EPMA）獲得每個小正方形內的稀土含量（原子個數/原子個數），20個稀土含量中的最低值/20個稀土含量的平均值的比值為該剖面的d值，5個彼此之間間距大於50 nm的剖面的d值的均值作為催化劑的D值。

【0027】 本發明的製備方法中，所述的催化裂解催化劑以乾基計，鹼金屬以氧化物計為≤0.3重量%。

【0028】 本發明的製備方法中，所述的稀土鹽溶液選自鑭、鈰、鐠、釹離子中的一種或多種的氯化物的水溶液；所述的銨鹽溶液選自氯化銨、硝酸銨、碳酸銨和碳酸氫銨中的一種溶液或者多種溶液的混合物。

【0029】 本發明的製備方法中，所述的NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽的混合溶液進行接觸處理是在pH=3.0至5.0、水篩重量比5至30，室溫至100℃（例如40-90℃）下進行。

【0030】 本發明的製備方法中，所述的含稀土NaY分子篩中，以氧化稀土計，稀土含量為1至20重量%、優選8至15重量%，晶格常數為2.440至2.470 nm，結晶度為30至60%。

【0031】 本發明的製備方法中，所述的無機氧化物黏合劑選自矽溶膠、鋁溶膠、膠溶擬薄水鋁石、矽鋁溶膠和含磷鋁溶膠中的至少一種。其中，所述的膠溶擬薄水鋁石是將擬薄水鋁石與水混合打漿後，向漿液中加入鹽酸進行酸化得到的，所述鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比為0.05至0.50。優選的，所述的無機氧化物黏合劑為擬薄水鋁石和鋁溶膠，二者優選的重量配比為0.1至2：1。

【0032】 本發明的製備方法中，所述的天然礦物質選自高嶺土、多水高嶺土、蒙脫土、矽藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨潤土和累托土中的至少一種。

【0033】 本發明的製備方法中，所述的成型為噴霧乾燥造粒成型得到直徑為1-150 μm的微球，該操作為本領域技術人員所熟知。

【0034】 本發明的製備方法中，所述的酸性物質選自氯化銨、硫酸銨、碳酸銨、碳酸氫銨、碳酸銨、磷酸銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種的混合物。所述的鹼性物質選自氨水、氨水與氯化銨的緩衝溶液、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉中的一種或多種的混合物。所述酸性

物質和鹼性物質的添加以其溶解後水溶液濃度為1至50%。所述的酸性物質或鹼性物質與分子式質量比例為0.01至0.5:1。

【0035】 本發明的製備方法中，所述的水熱焙燒處理是在外部施加壓力和外部添加水的氣氛環境下進行。所述的氣氛環境，以由外部施加壓力和外部施加水而獲得，其錶觀壓力為0.01至1.0 MPa並含1至100%水蒸氣。優選的，所述的氣氛環境，其錶觀壓力為0.1至0.8 MPa、更優選0.3至0.6 MPa並含30%至100%水蒸氣、更優選60至100%水蒸氣。所述的水熱焙燒處理在300至800℃、優選400至600℃下進行。所述的外部施加壓力是指從外部針對成型物的水熱焙燒處理過程中施加一定壓力，例如，可以採用從外部通入惰性氣體保持一定背壓的方式進行。所述的外部施加水的量，以滿足所述的氣氛環境含1至100%水蒸氣為準。

【0036】 本發明的製備方法中，所述的銨鹽交換是為了將催化劑中的鹼金屬含量降低至≤0.3重量%（如≤0.2重量%），銨鹽交換之後，通常需要再經洗滌、乾燥（例如驟沸乾燥）過程得到催化裂解催化劑成品。

【0037】 本發明的製備方法中，除了含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質之外，所述的原料還可以有ZSM-5分子篩。

【0038】 為了實現上述目的，本發明還提供了一種催化裂解催化劑的製備系統，其特徵在於該系統主要由NaY分子篩稀土交換裝置、原料混合裝置、成型裝置、加壓水熱焙燒裝置組成。

【0039】 所述製備系統中，所述的原料混合裝置接收包括與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理得到的含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的催化劑原料。

【0040】 所述製備系統中，所述的成型裝置為噴霧乾燥成型裝置。

【0041】 所述製備系統中，所述的水熱焙燒裝置設置有含酸性物質或鹼性物質的水溶液入口和氣體增壓界面。

【0042】 本發明提供的製備系統的一種具體形式如圖2所示。從圖2可見，在所述的NaY分子篩稀土交換裝置中，NaY分子篩通過與稀土鹽溶液或稀土鹽溶液和銨鹽溶液接觸進行稀土交換後得到含稀土NaY分子篩，過濾、水洗得到濾餅；在所述的原料混合裝置中，將含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的催化劑原料進行混合噴劑成型；在所述的加壓水熱焙燒裝置中，將噴劑成型物與含酸性物質或鹼性物質的水溶液接觸後，加壓處理。

【0043】 本發明提供了下述技術方案：

【0044】 1. 一種催化裂解催化劑的製備方法，其特徵在於該方法包括：將包括NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理、過濾水洗得到的含稀土NaY分子篩、無機氧化物黏合劑、天然礦物質在內的原料混合打漿後成型；將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；再經銨鹽交換脫除鹼金屬。

【0045】 2. 按照技術方案1的製備方法，其中，以乾基計，所述的催化裂解催化劑含有10-30重量%的無機氧化物黏合劑、30-50重量%的天然礦物質和20-60重量%的含稀土NaY分子篩；優選的，含有15-25重量%的無機氧化物黏合劑、33-48重量%的天然礦物質和30-50重量%的含稀土NaY分子篩。

【0046】 3. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的催化裂解催化劑以乾基計，鹼金屬以氧化物計為≤0.2重量%。

【0047】 4. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的稀土鹽溶液選自鑭、鈰、鐠、釹離子中的一種或多種的氯化物的水溶液；所述的銨鹽溶液選自氯化銨、硝酸銨、碳酸銨和碳酸氫銨中的一種溶液或者多種溶液的混合物。

【0048】 5. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽的混合溶液進行接觸處理是在pH=3.0至5.0、水篩重量比5至30，室溫至100℃（例如40-90℃）下進行。

【0049】 6. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的含稀土NaY分子篩中，以氧化稀土計，稀土含量為1至20重量%、優選8至15重量%，晶格常數為2.440至2.470 nm，結晶度為30至60%。

【0050】 7. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的無機氧化物黏合劑選自矽溶膠、鋁溶膠、膠溶擬薄水鋁石、矽鋁溶膠和含磷鋁溶膠中的至少一種。

【0051】 8. 按照技術方案7的製備方法，其中，所述的膠溶擬薄水鋁石是將擬薄水鋁石與水混合打漿後，向漿液中加入鹽酸進行酸化得到的，所述鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比為0.05至0.50。

【0052】 9. 按照技術方案8的製備方法，其中，所述的無機氧化物黏合劑為擬薄水鋁石和鋁溶膠，二者的重量比例優選為0.1至2：1。

【0053】 10. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的天然礦物質選自高嶺土、多水高嶺土、蒙脫土、矽藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨潤土和累托土中的至少一種。

【0054】 11. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的成型為噴霧乾燥造粒。

【0055】 12. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的酸性物質選自氯化銨、硫酸銨、碳酸銨、碳酸氫銨、碳酸銨、磷酸銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種的混合物。

【0056】 13. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的鹼性物質選自氨水、氨水與氯化銨的緩衝溶液、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉中的一種或多種的混合物。

【0057】 14. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的氣氛環境，其錶觀壓力為0.01至1.0 MPa並含1至100%水蒸氣。

【0058】 15. 按照技術方案14的製備方法，其中，所述的氣氛環境，其錶觀壓力為0.1至0.8 MPa、優選0.3至0.6 MPa並含30%至100%水蒸氣、優選60至100%水蒸氣。

【0059】 16. 按照技術方案1的製備方法，其中，所述的水熱焙燒處理在300至800℃、優選400至600℃下進行。

【0060】 17. 按照技術方案1的製備方法，所述的原料還包括ZSM-5分子篩。

【0061】 18. 一種催化裂解催化劑的製備系統，其特徵在於該系統主要由NaY分子篩稀土交換裝置、原料混合裝置、成型裝置、加壓水熱焙燒裝置組成。

【0062】 19. 按照技術方案18的製備系統，其中，所述的NaY分子篩稀土交換裝置包括稀土鹽溶液導入設備或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液導入設備以及過濾、水洗設備。

【0063】 20. 按照技術方案18的製備系統，其中，所述的原料混合裝置接收來自NaY分子篩稀土交換裝置得到的含稀土的NaY分子篩、來自無機氧化物黏合劑處理裝置的無機氧化物黏合劑在內的催化劑原料。

【0064】 21. 按照技術方案18的製備系統，其中，所述的成型裝置為噴霧乾燥成型裝置。

【0065】 22. 按照技術方案18的製備系統，其中，所述的加壓水熱焙燒裝置設置有含酸性物質或鹼性物質的水溶液入口和氣體增壓界面。

【0066】 本發明還提供了下述一組技術方案：

【0067】 1. 一種催化裂解催化劑，其特徵在於所述催化劑含有一種含稀土的分子篩，所述催化劑的稀土分散度D值為0.8-1，優選0.85-0.99，更優選0.86-0.98；例如所述D值是通過下述方法測定的：隨機選取催化劑的任意剖面，在該剖面內選取20個邊長為10 nm的小正方形，通過電子探針顯微分析（EPMA）獲得每個小正方形內的稀土含量（原子個數/原子個數），20個稀土含量中的最低值/20個稀土含量的平均值的比值為該剖面的d值，5個彼此之間間距大於50 nm的剖面的d值的均值作為催化劑的D值。

【0068】 2. 根據前述技術方案中任一項的催化裂解催化劑，其特徵在於所述含稀土的分子篩具有FAU結構，優選地，所述含稀土的分子篩是含稀土的Y型分子篩。

【0069】 3. 根據前述技術方案中任一項的催化裂解催化劑，其特徵在於以100重量%的乾基計，所述的催化裂解催化劑含有：

【0070】 10-30重量%的無機氧化物黏合劑，

【0071】 30-50重量%的天然礦物質，和

【0072】 20-60重量%的含稀土的分子篩；

【0073】 優選地，所述的催化裂解催化劑含有：

【0074】 15-30重量%的無機氧化物黏合劑，

【0075】 33-48重量%的天然礦物質，和

【0076】 30-50重量%的含稀土的分子篩。

【0077】 4. 根據前述技術方案中任一項的催化裂解催化劑，其特徵在於以乾基計，所述的催化裂解催化劑的鹼金屬含量（以氧化物計）為≤0.3重量%，優選地，≤0.2重量%。

【0078】 5. 根據前述技術方案中任一項的催化裂解催化劑，其特徵在於所述的催化裂解催化劑的結晶度保留度為42.5%-45.5%，

【0079】 其中

【0080】 結晶度保留度（%）=100-（新鮮樣品的結晶度-老化樣品的結晶度）/新鮮樣品的結晶度*100，

【0081】 老化樣品是將新鮮樣品經800°C、100%水蒸氣、17小時老化處理後得到的。

【0082】 6. 一種製備前述技術方案中任一項的催化裂解催化劑的方法，其特徵在於該方法包括：

【0083】 （1）將分子篩（如NaY分子篩）與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理、過濾水洗得到的含稀土的分子篩；

【0084】 （2）將包括無機氧化物黏合劑、天然礦物質、和含稀土的分子篩在內的原料混合、打漿、成型而獲得成型物；

【0085】（3）將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；

【0086】（4）使步驟（3）的產物經受銨鹽交換。

【0087】7. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的稀土鹽溶液選自鑭、鈰、鐠、釹離子中的一種或多種的氯化物的水溶液；所述的銨鹽溶液選自氯化銨、硝酸銨、碳酸銨和碳酸氫銨中的一種溶液或者多種溶液的混合物。

【0088】8. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的NaY分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽的混合溶液進行接觸處理是在pH=3.0至5.0、水篩重量比5至30，室溫至100℃（例如40-90℃）下進行。

【0089】9. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的含稀土NaY分子篩中，以氧化稀土計，稀土含量為1至20重量%、優選8至15重量%，晶格常數為2.440至2.470 nm，結晶度為30至60%。

【0090】10. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的無機氧化物黏合劑選自矽溶膠、鋁溶膠、膠溶擬薄水鋁石、矽鋁溶膠和含磷鋁溶膠中的至少一種。

【0091】11. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的膠溶擬薄水鋁石是將擬薄水鋁石與水混合打漿後，向漿液中加入鹽酸進行酸化得到的，所述鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比為0.05至0.50。

【0092】12. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的無機氧化物黏合劑為擬薄水鋁石和鋁溶膠，二者的重量比例優選為0.1至2：1。

【0093】 13. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的天然礦物質選自高嶺土、多水高嶺土、蒙脫土、矽藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨潤土和累托土中的至少一種。

【0094】 14. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的成型為噴霧乾燥造粒。

【0095】 15. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的酸性物質選自氯化銨、硫酸銨、碳酸銨、碳酸氫銨、碳酸銨、磷酸銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種的混合物。

【0096】 16. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的鹼性物質選自氨水、氨水與氯化銨的緩衝溶液、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉中的一種或多種的混合物。

【0097】 17. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的氣氛環境，其錶觀壓力為0.01至1.0 MPa並含1至100%水蒸氣。

【0098】 18. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的氣氛環境，其錶觀壓力為0.1至0.8 MPa、優選0.3至0.6 MPa並含30%至100%水蒸氣、優選60至100%水蒸氣。

【0099】 19. 前述技術方案中任一項的方法，其中，所述的水熱焙燒處理在300至800℃、優選400至600℃下進行。

【0100】 20. 前述技術方案中任一項的方法，所述的原料還包括ZSM-5分子篩。

【0101】 21. 一種製備技術方案1-5中任一項的催化裂解催化劑的系統，其特徵在於該系統主要由分子篩（如NaY分子篩）稀土交換裝置、原料混合裝置、成型裝置、加壓水熱焙燒裝置組成。

【0102】 22. 前述技術方案中任一項的製備系統，其中，所述的分子篩稀土交換裝置包括稀土鹽溶液導入設備或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液導入設備以及過濾、水洗設備。

【0103】 23. 前述技術方案中任一項的製備系統，其中，所述的原料混合裝置接收來自分子篩稀土交換裝置得到的含稀土的分子篩、來自無機氧化物黏合劑處理裝置的無機氧化物黏合劑在內的催化劑原料。

【0104】 24. 前述技術方案中任一項的製備系統，其中，所述的成型裝置為噴霧乾燥成型裝置。

【0105】 25. 前述技術方案中任一項的製備系統，其中，所述的加壓水熱焙燒裝置設置有含酸性物質或鹼性物質的水溶液入口和氣體增壓界面。

【0106】 在本發明中，除非另外規定，數量如百分數是基於重量的。

【0107】 在本發明中，除非另外規定，組合物的重量百分數含量的總和是100 wt%。

【0108】 在本發明中，室溫是指26℃。

【0109】 在本發明中，例如，含1-100%水蒸氣是指水分含量為至少1%的空氣氣氛，或100%水蒸氣氣氛（純水蒸氣氣氛）。

【0110】 在本發明中，所述的D值表徵了稀土原子在催化劑中分佈的均勻程度。D值越接近於100%，代表分佈越均勻。具體來說，隨機選取催化劑（通常是微球形狀，例如直徑為1-150 μm）的任意剖面，在該剖面內選取20個邊長為10

nm的小正方形，通過電子探針顯微分析（EPMA）獲得每個小正方形內的稀土含量（原子個數/原子個數），20個稀土含量中的最低值/20個稀土含量的平均值的比值為該剖面的d值，5個彼此之間間距大於50 nm的剖面的d值的均值作為催化劑的D值。

【0111】 本發明提供的製備方法，具有製備流程短的特點，該方法所製備得到的催化裂解催化劑用於重油催化裂解時具有優異的重油轉化能力，更高的汽油和柴油收率，更低的焦炭選擇性；特別是在減少催化劑中分子篩含量的情況下可獲得轉化率相當，汽油、柴油收率均有提高的有益效果。

【圖式簡單說明】

【0112】

圖1為現有技術傳統的催化劑製備流程圖。

圖2為本發明提供的催化劑製備系統流程圖。

【實施方式】

【0113】 下面通過實施例對本發明作進一步說明一種催化裂解催化劑短流程製備方法，但並不因此而限制本發明的內容。

【0114】 在各實施例和對照例中，稀土NaY分子篩產品晶格常數和結晶度用X射線繞射(XRD)確定。

【0115】 其他原料的性質如下：高嶺土（蘇州中國高嶺土公司，固含量75重量%），鋁溶膠（長嶺催化劑分公司，氧化鋁含量為21.5重量%），擬薄水鋁石（固含量10重量%）。

【0116】 使用EPMA（型號JXA-8230電子探針顯微分析儀）定量分析樣品剖面的稀土的D值，具體來說，隨機選取樣品的5個彼此之間間距大於50 nm的剖面，在每個剖面內選取20個邊長為10 nm的小正方形，通過電子探針顯微分析（EPMA）獲得每個小正方形內的稀土含量（原子個數/原子個數），20個稀土含量中的最低值/20個稀土含量的平均值的比值為該剖面的d值，5個剖面的d值的均值為該樣品的稀土的D值。

【0117】 實施例1

【0118】 取100 g NaY分子篩（中國石化催化劑公司長嶺分公司，灼減74.1重%，結晶度89.3%，下同）和1800 g去離子水混合打漿，加入20 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液和2 g 氯化銨固體，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.5，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0119】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0120】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加7 g氨水，然後在500℃、錶觀壓力0.3 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理2 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於

0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-1。

【0121】 催化劑樣品JC-1以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0122】 實施例2

【0123】 取100 g NaY分子篩和1000 g去離子水混合打漿，加入16 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液和8 g氯化銨固體，攪勻後升溫至60℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.0，恆溫攪拌1.5 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0124】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0125】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加含10 g氯化銨的氯化銨水溶液，然後在430℃、錶觀壓力0.8 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理0.5 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-2。

【0126】 催化劑樣品JC-2以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0127】 實施例3

【0128】 取100 g NaY分子篩和2200 g去離子水混合打漿，加入24 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至3.5，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0129】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0130】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加含12 g碳酸氫銨的碳酸氫銨水溶液，然後在520℃、錶觀壓力0.4 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理1.5 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-3。

【0131】 催化劑樣品JC-3以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0132】 實施例4

【0133】 取100 g NaY分子篩和2800 g去離子水混合打漿，加入28 ml濃度為357 g RE2O3/L的氯化稀土鹽溶液，攪勻後升溫至80℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至3.8，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0134】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁

石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0135】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加含9 g碳酸鈉的碳酸鈉的水溶液，然後在580℃、錶觀壓力0.5 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理2 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-4。

【0136】 催化劑樣品JC-4以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0137】 實施例5

【0138】 取100 g NaY分子篩和2000 g去離子水混合打漿，加入32 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.0，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0139】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0140】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加含10 g氯化銨的氯化銨與氨水的緩衝溶液，然後在550℃、錶觀壓力0.4 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理1.5 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-5。

【0141】 催化劑樣品JC-5以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0142】 實施例6

【0143】 取100 g NaY分子篩和1800 g去離子水混合打漿，加入20 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液和2 g氯化銨固體，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.5，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0144】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0145】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加2 g鹽酸和水，然後在430℃、錶觀壓力0.6 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理2 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉

含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-6。

【0146】 催化劑樣品JC-6以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0147】 實施例7

【0148】 取100 g NaY分子篩和1800 g去離子水混合打漿，加入20 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液和2 g氯化銨固體，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.5，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，得到稀土NaY分子篩。

【0149】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0150】 將微球催化劑在外部施加壓力並添加水和3 g氫氧化鈉固體，然後在400℃、錶觀壓力0.8 MPa、100%水蒸汽氣氛下加壓水熱焙燒處理2 h，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為JC-7。

【0151】 催化劑樣品JC-7以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0152】 對照例1至7

【0153】 對照例1至7說明常壓水熱焙燒得到的催化劑對照樣品。

【0154】 對照例1至7順序分別對應於實施例1至7，區別在於焙燒條件為常壓（錶觀壓力0 MPa）。所得催化裂解催化劑對照樣品，順序記為DBC-1、DBC-2、DBC-3、DBC-4、DBC-5、DBC-6、DBC-7。

【0155】 催化劑對照樣品DBC-1、DBC-2、DBC-3、DBC-4、DBC-5、DBC-6、DBC-7以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0156】 參考例1

【0157】 參考例1說明現有技術中傳統工業催化裂解催化劑製備方法和對照樣品。

【0158】 取100 g NaY分子篩（中國石化催化劑公司長嶺分公司，灼減74.1重%，結晶度89.3%，下同）和1800 g去離子水混合打漿，加入20 ml濃度為357 g Re_2O_3/L的氯化稀土鹽溶液和2 g氯化銨固體，攪勻後升溫至70℃並用稀鹽酸調節漿液pH值至4.5，恆溫攪拌1 h，經過濾、水洗、乾燥後，進行第一次焙燒處理，得到稀土NaY分子篩；將稀土NaY分子篩打漿並與銨鹽溶液或酸溶液接觸處理，過濾、水洗、乾燥後，進行第二次焙燒處理，得到稀土NaY分子篩成品。

【0159】 將擬薄水鋁石與去離子水混合打漿，並向得到的漿液中加入濃度為36重量%的鹽酸膠溶，酸鋁比（所述36重量%鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比）為0.20，升溫至65℃酸化1小時，分別加入以乾基計的高嶺土的漿液和鋁溶膠，攪拌20分鐘，之後再向其中分別加入上述稀土NaY分子篩成品，攪拌30分鐘得到固含量30重量%的漿液，噴霧乾燥製成微球催化劑（直徑為1-150 μm）。

【0160】將微球催化劑在500℃焙燒1小時，再在60℃下用氯化銨水溶液洗滌（其中，氯化銨：微球催化劑：水=0.2:1:10）至氧化鈉含量小於0.30重量%，然後使用去離子水進行多次洗滌並過濾，放置120℃恆溫烘箱中進行乾燥處理12 h，得到的催化劑樣品，記為DBC-1C。

【0161】催化劑以乾基計的配比及分散度D值見表1。

【0162】表1

	催化劑編號	稀土NaY分子篩重量%	高嶺土重量%	膠溶擬薄水鋁石重量%	鋁溶膠重量%	分散度D
實施例1	JC-1	33	42	15	10	94%
實施例2	JC-2	33	42	15	10	87%
實施例3	JC-3	33	42	15	10	92%
實施例4	JC-4	33	42	15	10	89%
實施例5	JC-5	33	42	15	10	86%
實施例6	JC-6	33	42	15	10	88%
實施例7	JC-7	33	42	15	10	91%
對照例1	DBC-1	33	42	15	10	76%
對照例2	DBC-2	33	42	15	10	70%
對照例3	DBC-3	33	42	15	10	75%
對照例4	DBC-4	33	42	15	10	73%
對照例5	DBC-5	33	42	15	10	68%
對照例6	DBC-6	33	42	15	10	75%
對照例7	DBC-7	33	42	15	10	73%
參考例1	DBC-1C	37	33	20	10	78%

【0163】 測試例1

【0164】 測試例1說明催化裂解催化劑樣品的水熱穩定性測試情況。

【0165】 將實施例1-7的催化裂解催化劑樣品JC-1至JC-7、對照例1-7的對照樣品DBC-1至DBC-7和參考例1的對照樣品DBC-1C，即新鮮樣品分別經800℃、100%水蒸氣、17h水熱老化處理得到老化樣品。

【0166】 新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表2。

【0167】 表2

樣品編號		新鮮樣品		老化樣品	
		晶格， nm	結晶度/%(w)	晶格， nm	結晶度/%(w)
實施例1	JC-1	2.470	25.4	2.432	11.5
實施例2	JC-2	2.469	24.9	2.431	10.8
實施例3	JC-3	2.469	25.1	2.430	11.2
實施例4	JC-4	2.470	24.8	2.431	11.0
實施例5	JC-5	2.468	25.1	2.430	10.7
實施例6	JC-6	2.469	24.9	2.431	10.9
實施例7	JC-7	2.470	25.2	2.431	11.1
對照例1	DBC-1	2.469	23.6	2.428	9.1
對照例2	DBC-2	2.468	23.2	2.427	8.6
對照例3	DBC-3	2.467	23.4	2.428	9.2
對照例4	DBC-4	2.468	22.9	2.427	9.3
對照例5	DBC-5	2.466	23.7	2.426	8.9
對照例6	DBC-6	2.468	23.0	2.427	9.1

樣品編號		新鮮樣品		老化樣品	
		晶格， nm	結晶度/%(w)	晶格， nm	結晶度/%(w)
對照例7	DBC-7	2.468	24.3	2.427	9.2
參考例1	DBC-1C	2.465	22.7	2.428	9.6

[0168] 由表2可見，本發明製備方法所得的催化裂解催化劑經800℃、100%水蒸氣、17h水熱老化處理後得到的老化樣品仍具有較高的結晶度，結晶度均明顯高於對照樣品，說明在加入水蒸氣條件下處理後，相比常壓水蒸氣焙燒，具有較高的水熱穩定性，水熱穩定性顯著提高。

[0169] 測試例2

[0170] 測試例2說明本發明的製備方法得到的催化裂解催化劑的技術效果。

[0171] 分別將上述催化劑樣品JC-1至JC-7和對照催化劑樣品DBC-1至DBC-7經800℃、100%水蒸氣、17h水熱老化處理後進行ACE評價。

[0172] ACE評價條件：原料油為長煉蠟油摻20%長煉渣油（物化性質見表3），劑油比5.0，反應溫度為520℃，再生溫度為600℃。

[0173] 評價結果見表4。

[0174] 表3

項目	VGO
密度(293K), g/cm^3	0.909
殘炭, wt.%	3.5
飽和烴, wt.%	61.6
芳香烴, wt.%	26.2

項目	VGO
膠質+瀝青質, wt.%	8.9

[0175] 表4

催化劑	乾氣重%	液化氣重%	汽油重%	柴油重%	油漿重%	生焦因數	轉化率重%
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

[0176] 由表4可見，本發明的催化裂解催化劑具有優異的重油轉化能力和更高的汽油收率。例如，相比於DBC-1C（分子篩含量37%）對照樣品，本發

明的JC-1（分子篩含量33%）樣品表現出具有較優異的重油裂解活性，轉化率相當，汽油收率提高1.7個百分點，柴油收率提高1.1個百分點，生焦因數下降0.30。

【0177】 實施例8

【0178】 同實施例1，區別在於催化劑以乾基計的配比中無機氧化物黏合劑改變含量為30%、天然礦物質改變含量為33%、含稀土NaY分子篩為37%。

【0179】 所得催化裂解催化劑樣品，記為JC-8。

【0180】 樣品JC-8以乾基計的配比及分散度D值見表5，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表6，ACE評價結果見表7。

【0181】 實施例9

【0182】 同實施例1，區別在於催化劑以乾基計的配比中無機氧化物黏合劑改變含量為22%、天然礦物質改變含量為48%、含稀土NaY分子篩為30%。

【0183】 所得催化裂解催化劑樣品，記為JC-9。

【0184】 樣品JC-9以乾基計的配比及分散度D值見表5，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表6，ACE評價結果見表7。

【0185】 實施例10

【0186】 同實施例1，區別在於催化劑以乾基計的配比中無機氧化物黏合劑改變含量為15%、天然礦物質改變含量為35%、含稀土NaY分子篩為50%。

【0187】 所得催化裂解催化劑樣品，記為JC-10。

【0188】 樣品JC-10以乾基計的配比及分散度D值見表5，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表6，ACE評價結果見表7。

【0189】 對照例8-10

【0190】 對照例8-10說明常壓水熱焙燒得到的催化劑對照樣品。

【0191】 對照例8-10順序對應於實施例8-10，區別在於焙燒條件為常壓（錶觀壓力0 MPa）。所得催化裂解催化劑對照樣品，記為DBC-8、DBC-9、DBC-10。

【0192】 對照樣品DBC-8、DBC-9、DBC-10以乾基計的配比及分散度D值見表5，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表6，ACE評價結果見表7。

【0193】 表5

	催化劑編號	稀土NaY分子篩 重量%	高嶺土 重量%	膠溶擬薄水鋁石 重量%	鋁溶膠 重量%	分散度 D
實施例8	JC-8	37	33	15	15	95%
實施例9	JC-9	30	48	15	7	89%
實施例10	JC-10	50	35	10	5	98%
對照例8	DBC-8	37	33	15	15	75%
對照例9	DBC-9	30	48	15	7	68%
對照例10	DBC-9	50	35	10	5	64%

【0194】 表6

樣品編號		新鮮樣品		老化樣品	
		晶格，nm	結晶度/%(w)	晶格，nm	結晶度/%(w)
實施例8	JC-8	2.470	28.5	2.432	12.9
實施例9	JC-9	2.469	23.1	2.430	10.5

樣品編號		新鮮樣品		老化樣品	
		晶格，nm	結晶度/%(w)	晶格，nm	結晶度/%(w)
實施例10	JC-10	2.471	38.5	2.435	17.4
對照例8	DBC-8	2.469	26.5	2.428	10.2
對照例9	DBC-9	2.467	21.5	2.425	8.3
對照例10	DBC-10	2.469	35.8	2.430	13.8

【0195】 表7

催化劑	乾氣重%	液化氣重%	汽油重%	柴油重%	油漿重%	生焦因數	轉化率重%
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

【0196】 實施例11

【0197】 同實施例1，區別在於其中的天然礦物質高嶺土改為蒙脫土、黏合劑（膠溶擬薄水鋁石和鋁溶膠）改為（膠溶擬薄水鋁石和矽鋁溶膠）。

【0198】 所得催化裂解催化劑樣品，記為JC-11。

【0199】 樣品JC-11以乾基計的配比及分散度D值見表8，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表9，ACE評價結果見表10。

【0200】 實施例12

【0201】 同實施例1，區別在於其中的天然礦物質高嶺土改為累托土、黏合劑（膠溶擬薄水鋁石和鋁溶膠）改為（矽溶膠和鋁溶膠）。

【0202】 所得催化裂解催化劑樣品，記為JC-12。

【0203】 樣品JC-12以乾基計的配比及分散度D值見表8，新鮮樣品的晶格和結晶度數據以及老化樣品的晶格和結晶度數據見表9，ACE評價結果見表10。

【0204】 表8

	催化劑編號	稀土NaY分子篩, 重量%	天然礦物質	無機氧化物黏合劑		分散度D值
			重量%	重量%	重量%	
實施例1	JC-1	33	高嶺土 42	膠溶擬薄水鋁石15	鋁溶膠 10	93%
實施例11	JC-11	33	蒙脫土 42	膠溶擬薄水鋁石15	矽鋁溶膠10	88%
實施例12	JC-12	33	累托土 42	矽溶膠15	鋁溶膠 10	90%

【0205】 表9

樣品編號		新鮮樣品		老化樣品	
		晶格，nm	結晶度/%(w)	晶格，nm	結晶度/%(w)
實施例1	JC-1	2.470	25.4	2.432	11.5
實施例11	JC-11	2.470	25.2	2.431	10.9
實施例12	JC-12	2.470	25.1	2.431	11.1

【0206】 表10

催化劑	乾氣重%	液化氣重%	汽油重%	柴油重%	油漿重%	生焦因數	轉化率重%
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

【0207】 在本發明中，組合物的重量百分數含量的總和是100 wt%。

【0208】 以上詳細描述了本發明的優選實施方式，但是，本發明並不限於上述實施方式中的具體細節，在本發明的技術構思範圍內，可以對本發明的技術方案進行多種簡單變型，這些簡單變型均屬於本發明的保護範圍。

【0209】 另外需要說明的是，在上述具體實施方式中所描述的各個具體技術特徵，在不矛盾的情況下，可以通過任何合適的方式進行組合，為了避免不必要的重複，本發明對各種可能的組合方式不再另行說明。

【0210】 此外，本發明的各種不同的實施方式之間也可以進行任意組合，只要其不違背本發明的思想，其同樣應當視為本發明所公開的內容。

【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種催化裂解催化劑，其特徵在於所述催化劑含有一種含稀土的分子篩，所述催化劑的稀土分散度D值為0.8-1，優選0.85-0.99，更優選0.86-0.98。

【請求項2】 如請求項1的催化裂解催化劑，其中所述含稀土的分子篩具有FAU結構，優選地，所述含稀土的分子篩是含稀土的Y型分子篩。

【請求項3】 如前述請求項中任一項的催化裂解催化劑，其中以100重量%的乾基計，所述的催化裂解催化劑含有：

10-30重量%的無機氧化物黏合劑，

30-50重量%的天然礦物質，和

20-60重量%的含稀土的分子篩；

優選地，所述的催化裂解催化劑含有：

15-30重量%的無機氧化物黏合劑，

33-48重量%的天然礦物質，和

30-50重量%的含稀土的分子篩。

【請求項4】 如前述請求項中任一項的催化裂解催化劑，其中以乾基計，所述的催化裂解催化劑的鹼金屬含量（以氧化物計）為≤0.3重量%，優選地，≤0.2重量%。

【請求項5】 如前述請求項中任一項的催化裂解催化劑，其中所述的催化裂解催化劑的結晶度保留度為42.5%-45.5%，

其中

結晶度保留度（%）=100-（新鮮樣品的結晶度-老化樣品的結晶度）/新鮮樣品的結晶度*100，

老化樣品是將新鮮樣品經800°C、100%水蒸氣、17小時老化處理後得到的。

【請求項6】　一種製備如前述請求項中任一項的催化裂解催化劑的方法，其特徵在於該方法包括：

（1）將分子篩（如NaY分子篩）與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液的混合溶液進行接觸處理、過濾水洗得到的含稀土的分子篩；

（2）將包括無機氧化物黏合劑、天然礦物質、和含稀土的分子篩在內的原料混合、打漿、成型而獲得成型物；

（3）將成型物在外部施加壓力以及外部添加含酸性物質或鹼性物質的水溶液的氣氛環境下進行水熱焙燒處理；

（4）使步驟（3）的產物經受銨鹽交換。

【請求項7】　如請求項6的方法，其中

所述的稀土鹽溶液選自鑭、鈰、鐠、釹離子中的一種或多種的氯化物的水溶液；

所述的銨鹽溶液選自氯化銨、硝酸銨、碳酸銨和碳酸氫銨中的一種溶液或者多種溶液的混合物。

【請求項8】　如前述請求項中任一項的方法，其中，所述的分子篩與稀土鹽溶液或者稀土鹽溶液和銨鹽的混合溶液進行接觸處理是在pH=3.0至5.0、水篩重量比5至30，室溫至100°C（例如40-90°C）下進行。

【請求項9】 如前述請求項中任一項的方法，其中，所述的含稀土分子篩中，以氧化稀土計，稀土含量為1至20重量%、優選8至15重量%，晶格常數為2.440至2.470 nm，結晶度為30至60%。

【請求項10】 如前述請求項中任一項的方法，其中，所述的無機氧化物黏合劑選自矽溶膠、鋁溶膠、膠溶擬薄水鋁石、矽鋁溶膠和含磷鋁溶膠中的至少一種；

優選地，所述的膠溶擬薄水鋁石是將擬薄水鋁石與水混合打漿後，向漿液中加入鹽酸進行酸化得到的，所述鹽酸與以乾基計的擬薄水鋁石的重量比為0.05至0.50；

更優選地，所述的無機氧化物黏合劑為擬薄水鋁石和鋁溶膠，二者的重量比例優選為0.1至2：1。

【請求項11】 如前述請求項中任一項的方法，其中，所述的天然礦物質選自高嶺土、多水高嶺土、蒙脫土、矽藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨潤土和累托土中的至少一種。

【請求項12】 如前述請求項中任一項的方法，其中，所述的成型為噴霧乾燥造粒。

【請求項13】 如前述請求項中任一項的方法，其中

所述的酸性物質選自氯化銨、硫酸銨、碳酸銨、碳酸氫銨、碳酸銨、磷酸銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種的混合物；和

所述的鹼性物質選自氨水、氨水與氯化銨的緩衝溶液、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉中的一種或多種的混合物；

所述的氣氛環境的錶觀壓力為0.01至1.0 MPa，例如0.1至0.8 MPa，優選0.3至0.6 MPa；

所述的氣氛環境包含1至100%水蒸氣，例如30%至100%水蒸氣，優選60至100%水蒸氣；

所述的水熱焙燒處理在300至800℃、優選400至600℃下進行。

【請求項14】 如前述請求項中任一項的方法，所述的原料還包括ZSM-5分子篩。

【請求項15】 一種製備如請求項1-5中任一項的催化裂解催化劑的系統，其特徵在於該系統主要由分子篩（如NaY分子篩）稀土交換裝置、原料混合裝置、成型裝置、加壓水熱焙燒裝置組成，

其中，

所述的分子篩稀土交換裝置包括稀土鹽溶液導入設備或者稀土鹽溶液和銨鹽溶液導入設備以及過濾、水洗設備；

所述的原料混合裝置接收來自分子篩稀土交換裝置得到的含稀土的分子篩、來自無機氧化物黏合劑處理裝置的無機氧化物黏合劑在內的催化劑原料；

所述的成型裝置為噴霧乾燥成型裝置；和

所述的加壓水熱焙燒裝置設置有含酸性物質或鹼性物質的水溶液入口和氣體增壓界面。

【發明圖式】

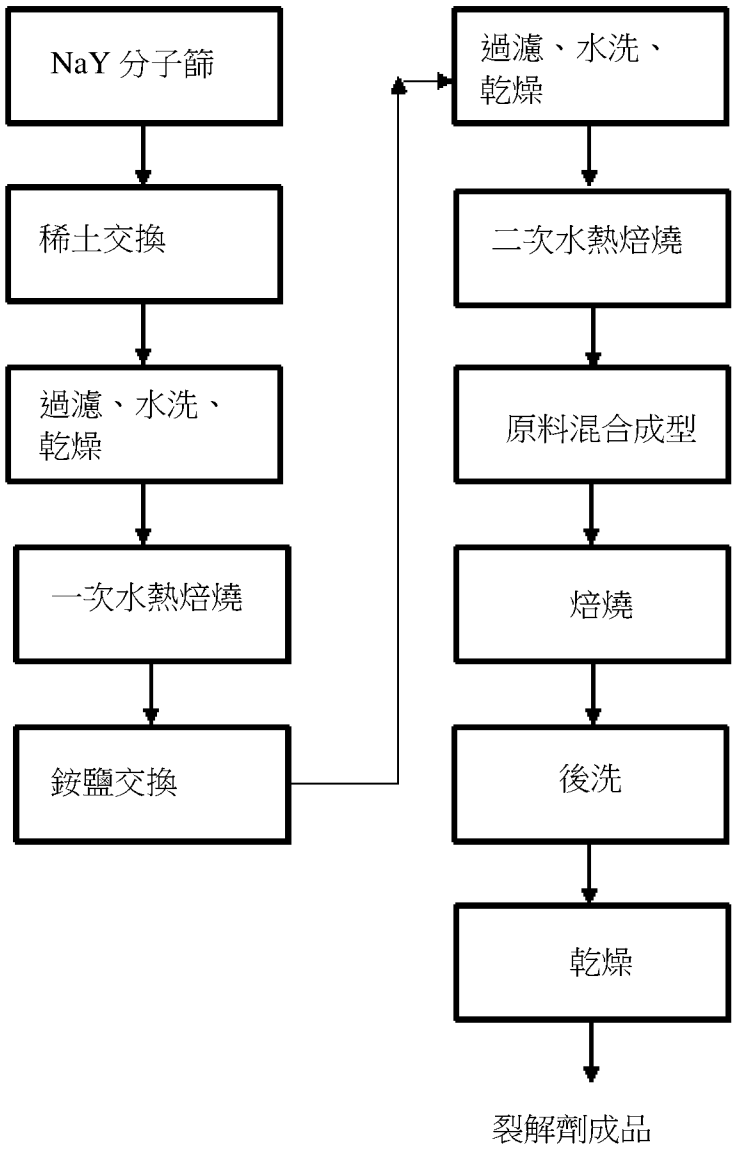

NaY 分子篩
稀土交換
過濾、水洗、乾燥
一次水熱焙燒
銨鹽交換
過濾、水洗、乾燥
二次水熱焙燒
原料混合成型
焙燒
後洗
乾燥
裂解劑成品

圖 1

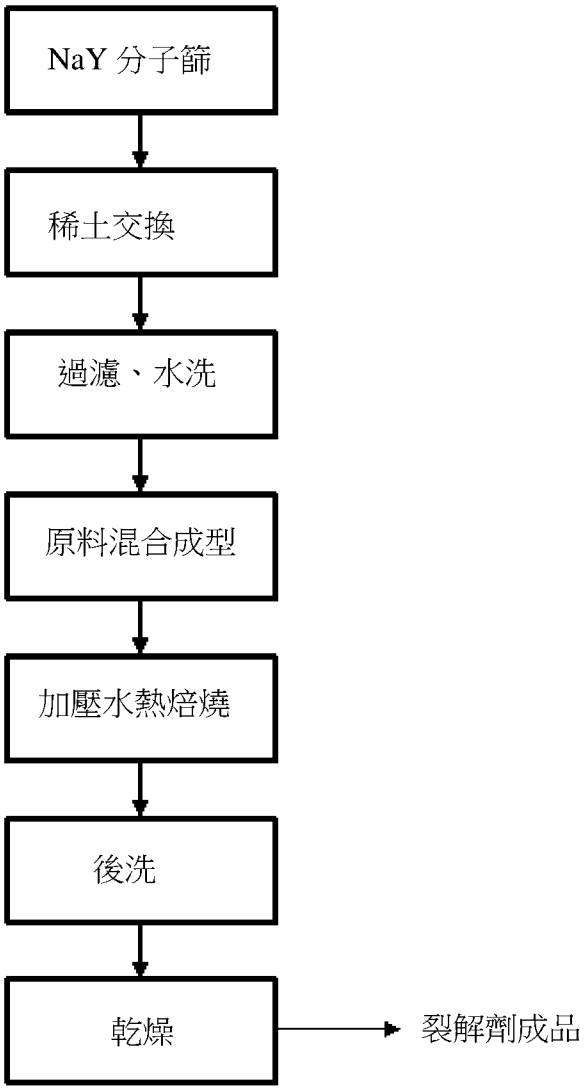


圖 2