

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 8 月 30 日 (30.08.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/153302 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/08 (2006.01) *C01B 39/24* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C10G 11/04* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/076430
- (22) 国际申请日: 2018 年 2 月 12 日 (12.02.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710097154.0 2017年2月22日 (22.02.2017) CN
201710096449.6 2017年2月22日 (22.02.2017) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。 中

国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

- (72) 发明人: 周灵萍(ZHOU, Lingping); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。 张蔚琳(ZHANG, Weilin); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。 许明德(XU, Mingde); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。 陈振宇(CHEN, Zhenyu); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。 田辉平(TIAN, Huiping); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。 朱玉霞(ZHU, Yuxia); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

(54) Title: CATALYTIC CRACKING CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 催化裂化催化剂及其制备方法

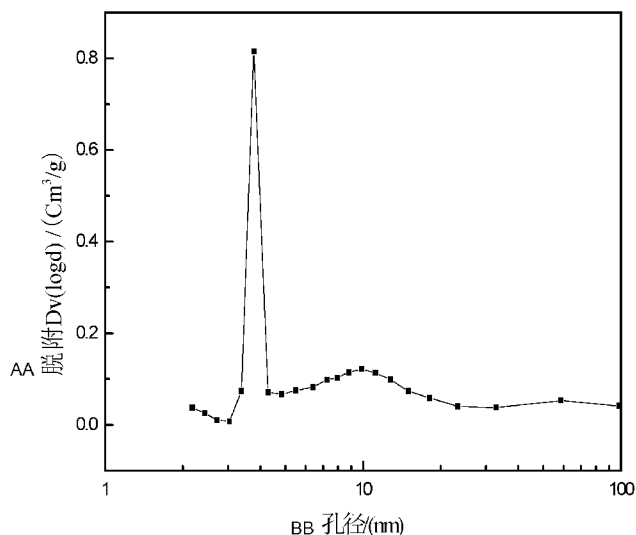


图 1 本发明分子筛双可几孔分布图 CC

AA DESORPTION
BB PORE SIZE
CC DISTRIBUTION DIAGRAM OF DUALY-POSSIBLE PORES
OF A MOLECULAR SIEVE IN THE PRESENT INVENTION

(57) Abstract: A catalytic cracking catalyst and a preparation method therefor. The catalyst comprises a modified Y-type molecular sieve containing rare earth, an aluminum oxide binder comprising a catalyst, and clay. The content of oxidized rare earth is about 4% to 12% by weight, the content of phosphorus is 0 to 10% by weight, the content of sodium oxide is not more than about 1.0% by weight, the total pore volume is about 0.36 mL/g to 0.48 mL/g, the pore volume of secondary pores the pore size of which is 2 nm-100 nm occupies for about 20% to 40% of the total pore volume, the cell constant is about 2.440 nm to 2.455 nm, the content of the non-skeleton

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司
(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港
特别行政区湾仔港湾道23号鹰君中心
22号楼, Hong Kong (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

aluminum is not higher than about 10%, the lattice collapse temperature is not lower than about 1060°C, and a ratio of B acid to L acid is not less than about 3.50 in an total acid amount of the modified Y-type molecular sieve measured at 200°C by using a pyridine adsorption infrared method. When the catalyst is used in heavy oil catalytic cracking, the catalyst has a higher heavy oil conversion activity and a lower coke selectivity, and has a higher gasoline yield, a higher liquefied gas yield, a higher light oil yield and a higher total liquid yield.

(57) 摘要: 一种催化裂化催化剂及其制备方法, 催化剂含有含稀土改性Y型分子筛、含添加剂的氧化铝粘结剂和粘土, 含稀土改性Y型分子筛的氧化稀土含量为约4-12重量%, 磷含量为约0-10重量%, 氧化钠含量不超过约1.0重量%, 总孔体积为约0.36-0.48mL/g, 孔径为2-100nm的二级孔的孔体积占总孔体积的约20-40%, 晶胞常数为约2.440-2.455nm, 非骨架铝含量占总铝含量不高于约10%, 晶格崩塌温度不低于约1060°C, 用吡啶吸附红外法在200°C时测定的该改性Y型分子筛的总酸量中B酸量与L酸量的比值不低于约3.50。该催化剂用于重油催化裂化时, 具有更高的重油转化活性和较低的焦炭选择性, 以及更高的汽油收率、液化气收率、轻质油收率和总液收。

催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种基于改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

Y 型分子筛自上世纪 60 年代首次使用以来,一直是催化裂化(FCC)催化剂的主要活性组元。然而,随着原油重质化的加剧,FCC 原料中的多环化合物含量显著增多,其在分子筛孔道中的扩散能力却显著下降。而作为主要活性组元的 Y 型分子筛的孔径仅有 0.74 nm,直接用来加工渣油等重质馏分,催化剂活性中心的可接近性将成为其中所含多环化合物裂化的主要障碍。

分子筛孔结构与裂化反应性能关系密切,特别是对渣油裂化催化剂,分子筛的二级孔能增加渣油大分子与其活性中心的可接近性,进而提高对渣油的裂解能力。水热脱铝法是工业上应用最广泛的制备超稳分子筛的方法之一,该方法先将 NaY 分子筛用铵离子的水溶液进行离子交换,以降低分子筛中的钠离子含量,然后,于 600-825℃在水蒸气气氛下焙烧铵离子交换后的分子筛,使其超稳化。该方法成本低且易于工业化大规模生产,得到的超稳 Y 型分子筛具有较丰富的二级孔,但结晶度损失严重,热稳定性差。

目前,工业上生产超稳 Y 型分子筛一般是对上述水热焙烧工艺的改进,采用两次交换两次焙烧的方法,所制备的超稳 Y 分子筛也具有一定的二级孔,但是,较大孔径的二级孔在总的二级孔里的比例较低,超稳分子筛的比表面积和结晶度还有待进一步提高。

US5,069,890 和 US5,087,348 中公开了一种含介孔的 Y 型分子筛的制备方法,主要过程为:以市售的 USY 为原料,在 100%水蒸气的气氛中,于 760℃下处理 24 小时。该方法得到的 Y 型分子筛介孔体积由 0.02 mL/g 增加到 0.14 mL/g,但结晶度由 100%下降到 70%,比表面积由 683m²/g 降为约 456m²/g,酸密度更由 28.9%急剧下降到 6%。

US5,601,798 公开的制备含介孔的 Y 型分子筛的方法中,以 HY 或 USY 为原料,放在高压釜中与 NH₄NO₃ 溶液或 NH₄NO₃ 与 HNO₃ 的混

合溶液相混合，在高于沸点的 115-250℃ 的温度下处理 2-20 小时，得到的 Y 型分子筛介孔体积可达 0.2-0.6 mL/g，但结晶度及比表面积都有显著下降。

CN104229823A 公开了一种富介孔超稳 Y 型分子筛的结合改性方法，该方法的特点是改性过程中同时加入有机酸和无机盐脱铝试剂，进行有机酸 - 无机盐的结合改性，并且通过正交试验确定了有机酸和无机盐溶液的最佳浓度、体积配比、反应时间和反应温度等最佳工艺条件。使用该方法获得的 USY 较工业 USY 分子筛二级孔含量明显提高，适用于高中油型加氢裂化催化剂载体。CN1388064A 公开了一种制备晶胞常数为 2.420-2.440 纳米的高硅 Y 型沸石的方法，该方法包括将 NaY 沸石或已经经过超稳化处理的 Y 型沸石进行一次或多次铵交换、水热处理和/或化学脱铝；其特征就在于所述的铵交换中至少在水热处理和/或化学脱铝之前的第一次铵交换是采用温度为室温至低于 60℃ 的低温选择性铵交换，其余的铵交换或者为室温至低于 60℃ 的低温选择性铵交换或者为 60 - 90℃ 的常规铵交换。该专利制得的高硅 Y 型沸石在较小的晶胞常数时仍具有较高的结晶保留度，同时具有较多的二级孔，适用于作为中间馏分油加氢裂化催化剂。以上专利所公开的方法所制备的超稳 Y 型分子筛中含有一定量的二级孔，晶胞常数小，硅铝比较高，不含稀土，适用于加氢催化剂难以满足加工重油所需的高催化裂化活性要求。

CN1629258A 公开了一种含稀土超稳 Y 型分子筛的裂化催化剂的制备方法，其特征就在于该方法是将 NaY 分子筛与含 6-94 重 % 铵盐的铵盐水溶液在常压和大于 90℃ 至不大于铵盐水溶液的沸点温度的条件下按照铵盐与分子筛 0.1-24 的重量比接触两次或两次以上，使分子筛中 Na₂O 含量降低到 1.5 重 % 以下，然后用稀土盐含量为 2-10 重 % 的水溶液在 70-95℃ 下与分子筛接触，使分子筛中的稀土以 RE₂O₃ 计为 0.5-18 重 %，再与载体进行混合、干燥。该分子筛的超稳程度不高，硅铝比较低，分子筛中二级孔较少。

CN1127161A 公开了一种含稀土的富硅超稳 Y 型分子筛的制备方法，该方法是以 NaY 为原料，在固体 RECl₃ 存在时用 SiCl₄ 进行气相脱铝补硅反应，一步完成 NaY 的超稳化和稀土离子交换。根据该方法所制备的分子筛其晶胞常数 a₀ 为 2.430-2.460 纳米，稀土含量为 0.15-10.0

重%， Na_2O 含量小于 1.0 重%。但是，该分子筛仅用气相超稳方法制备，虽然，可以制得含稀土的超稳 Y 型分子筛，但是，所制备的分子筛中缺少二级孔。

气相化学法在气相超稳反应条件下使气相四氯化硅中的硅与分子筛骨架中的铝直接发生同晶取代作用，使得脱铝与补硅同时进行，且脱铝均匀，但气相超稳分子筛没有二级孔。

CN1031030A 公开了一种低稀土含量超稳 Y 型分子筛的制备方法，该方法提供了一种用于烃类裂化的、低稀土含量、超稳 Y 型分子筛，是以 NaY 型分子筛为原料，经铵离子和稀土离子的一次混合交换、稳定化处理、脱去部分骨架铝原子、热或水热处理等步骤制备成的。该分子筛的稀土含量 (RE_2O_3) 为 0.5-6 重%， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 达 9-50，晶胞常数 a_0 为 2.425-2.440 nm。该方法所制备的超稳分子筛的硅铝比高，晶胞常数较小，并且，含有一定量的稀土，但是，所制备的分子筛重油催化裂化活性低，焦炭选择性较差。

CN1330981A 公开了一种含磷 Y 型沸石及其制备方法。所述含磷 Y 型沸石含有磷，还含有一种硅组份和稀土组份，所述硅组份是用硅化合物溶液浸渍沸石的方法负载上去的，以 SiO_2 计，所述硅组份的含量为 1-15 重%，以 P_2O_5 计，所述磷组份的含量为 0.1-15 重%，以稀土氧化物计，所述稀土组份的含量为 0.2-15 重%。该分子筛是将含稀土的 Y 型沸石与含硅、磷的溶液共浸，烘干后在 550-850℃ 水热焙烧得到的。然而该含磷 Y 型沸石重油裂化活性不高，轻质油收率较低。

CN1353086A 公开了一种含磷和稀土的 Y 型分子筛的制备方法，所述方法包括将 NaY 分子筛先用铵离子和稀土离子混合交换并水热焙烧，然后其与磷化合物反应结合上 0.2-10 重量% (以 P_2O_5 计) 的磷，再进行水热焙烧。然而该含磷 Y 型沸石重油裂化活性不高，轻质油收率较低。

CN1506161A 公开了一种稀土超稳 Y 型分子筛活性组分，这种改性分子筛含氧化稀土 8-25 重%，磷 0.1-3.0 重；氧化钠 0.3-2.5 重%，结晶度 30-55%，晶胞常数 2.455-2.472 纳米。分子筛制备以 NaY 沸石为原料，经过稀土交换和第一次焙烧，获得“一交一焙”稀土 NaY，再与稀土、含磷物质和铵盐反应，进行第二次焙烧处理，获得用磷和稀土改性的改性 Y 型沸石。通过这种方法制得的分子筛稀土含量较高，晶

胞常数较大，热稳定性较差，分子筛焦炭选择性较差。

CN1317547A 公开了一种磷和稀土复合改性 Y 型沸石及其制备方法，该分子筛有 NaY 沸石经稀土和铵盐混合交换再经过水热焙烧处理后，与磷化合物反应，然后进行第二次焙烧处理，其中 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Y}$ 沸石的重量比为 0.02-0.18，铵盐/Y 沸石的重量比为 0.1-1.0，P/Y 沸石的重量比为 0.003-0.05，焙烧温度 250-750℃，水汽条件 5-100%，时间 0.2-3.5 小时。该方法得到的改性 Y 型沸石热稳定性较差，重油裂化活性不高。

CN1436727A 提供了一种“一交一焙”改性八面沸石的制备方法，改性八面沸石是通过八面沸石与磷化合物和铵化合物进行一次交换反应，然后在交换浆液中引入稀土溶液进一步反应，经过滤、洗涤、水汽焙烧处理得到的。该沸石裂化活性不高，重油转化率低。

此外，液相 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 抽铝补硅法也是一种制备超稳分子筛的主要方法，该方法的原理是在溶液中利用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中的 Si 去取代分子筛骨架中的 Al 原子，进而生成硅铝比提高的超稳分子筛。 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 抽铝补硅法的特点是可以制备骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10-30 或更高的超稳沸石，热稳定性高，并且不存在非骨架铝或 Al_2O_3 碎片，相对结晶度较高。但是，由于扩散的关系，使得 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 脱 Al 不均匀而形成表面 Al 缺乏，故称“表面富硅”。另外， $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 在脱铝过程中形成的难溶物 AlF_3 和残留的氟硅酸盐会影响分子筛的水热稳定性，并且 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 会污染环境，所制备的超稳分子筛中缺少二级孔。

发明内容

本发明的目的是提供一种适用于重质油催化裂化加工的含有改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂及其制备方法，该催化剂具有更高的重油裂化活性和更好的焦炭选择性。

一方面，本发明提供了一种催化裂化催化剂，以该催化裂化催化剂的重量为基准，含有以干基计约 10-50 重量%的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量%的含添加剂的氧化铝和以干基计约 10-80 重量%的粘土；以所述含添加剂的氧化铝重量为基准，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量%的氧化铝和约 0.5-40 重量%的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量

为约 4-12 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量%，氧化钠含量 (Na_2O 含量) 不超过约 1.0 重量%，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060 °C，并且，用吡啶吸附红外法在 200 °C 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

另一方面，本发明提供了一种催化裂化催化剂的制备方法，包括提供含稀土改性 Y 型分子筛，形成包括所述含稀土改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土和水的浆液，以及喷雾干燥的步骤，其中，以所述含添加剂的氧化铝的重量为基准，所述含添加剂的氧化铝中含有 60-99.5 重量%的氧化铝和 0.5-40 重量%的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量%，氧化钠含量不超过约 1.0 重量%，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060 °C，并且，用吡啶吸附红外法在 200 °C 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

在一优选实施方式中，所述提供含稀土改性 Y 型分子筛的步骤包括通过以下步骤制备所述的含稀土改性 Y 型分子筛：

(1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛；

(2) 将步骤 (1) 得到的 Y 型分子筛在约 350-520 °C 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛；

(3) 按照 $SiCl_4$ ：以干基计的 Y 型分子筛为约 0.1-0.7：1 的重量比将步骤 (2) 得到的 Y 型分子筛与四氯化硅气体接触反应，反应温度为约 200-650 °C，反应时间为约 10 分钟至约 5 小时，得到气相超稳改性 Y 型分子筛；

(4) 将步骤 (3) 得到的改性 Y 型分子筛与酸溶液接触；以及

任选地，（5）将步骤（4）得到的经酸处理的改性 Y 型分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理。

本发明提供的催化裂化催化剂，具有高的热和水热稳定性，和高活性；用于重油催化裂化时，重油裂化能力强，具有优异的焦炭选择性，
5 更高的汽油收率、轻质油收率和总液收。

本发明提供的催化裂化催化剂制备方法中制备所述含稀土改性 Y 型分子筛的步骤，可以制备高结晶度、高热稳定性及高水热稳定性的富含二级孔的高硅 Y 型分子筛，可以使分子筛在超稳化程度大大提高的情况下具有较高的结晶度。所制备的改性 Y 型分子筛中铝分布均匀，非骨架铝含量少，二级孔孔道畅通。该改性 Y 型分子筛用于重油催化裂化时，
10 焦炭选择性好，重油裂化活性高，可以提高重油催化裂化的汽油收率、轻质油收率和总液收。

本发明催化剂适用于各种烃油的催化裂化，尤其适用于重油催化裂化，所适用的烃油包括但不限于常压渣油、减压渣油、减压瓦斯油、
15 常压瓦斯油、直馏瓦斯油、丙烷轻/重脱沥青油和焦化瓦斯油。

附图说明

附图是用来帮助对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明
20 的限制。在附图中：

图 1 示意性地显示了根据本发明的改性 Y 型分子筛的双可几孔分布图。

具体实施方式

以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制
25 本发明。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的
30 数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

本发明中涉及的 RIPP 试验方法具体可参见《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 9 月第一版，第 263-268、412-415 和 424-426 页，ISBN: 7-03-001894-X，其经此引用全文并入本文。

5 在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

在本文中，术语“Y 型分子筛”和“Y 型沸石”可互换使用，且术语“NaY 分子筛”和“NaY 沸石”也可互换使用。

10 在本文中，术语“二级孔”是指分子筛中孔径（指直径）为 2-100 nm 的孔。

在本文中，术语“中等强度以上的无机酸”是指酸强度在 HNO_2 （亚硝酸）以上的无机酸，包括但不限于 HClO_4 （高氯酸）、 HI （碘化氢）、 HBr （氢溴酸）、 HCl （盐酸）、 HNO_3 （硝酸）、 H_2SeO_4 （硒酸）、 H_2SO_4 （硫酸）、 HClO_3 （氯酸）、 H_2SO_3 （亚硫酸）、 H_3PO_3 （磷酸）和 HNO_2 （亚硝酸）等等。

在本文中，术语“稀土溶液”和“稀土盐溶液”可互换使用，优选为稀土盐的水溶液。

20 在本文中，表述“常规晶胞大小的 Y 型分子筛”表示该 Y 型分子筛的晶胞常数在常规 NaY 分子筛的晶胞常数的范围内，优选在约 2.465 nm 至约 2.472 nm 的范围内。

在本文中，术语“常压”表示压力为约 1 atm。

在本文中，物质的干基重量是指该物质在 800℃焙烧 1 小时得到的固体产物重量。

25 在第一方面，本发明提供了一种催化裂化催化剂，以该催化裂化催化剂的重量为基准，含有以干基计约 10-50 重量%的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量%的含添加剂的氧化铝和以干基计约 10-80 重量%的粘土；以所述含添加剂的氧化铝重量为基准，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量%的氧化铝和约 0.5-40 重量%的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化
30 稀土含量为约 4-12 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量%，氧化钠含量（ Na_2O 含量）不超过约 1.0 重%，优选不超过约 0.5 重%，例如为

约 0.05-0.5 重量%，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，
5 用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度不低于约 1060℃。优选地，该分子筛的晶格崩塌温度为约 1060-1085℃，例如为约 1065-1085℃、
10 1067-1080℃或 1064-1081℃。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的该改性 Y 型分子筛总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值可以为约 3.5-6，例如为约 3.5-5.5、3.6-5.5、3.5-5.0 或 3.5-4.6。

15 在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，例如为 2.442-2.453 nm 或 2.442-2.451 nm。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛为高硅 Y 型分子筛，其骨架硅铝比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比）为约 7-14，例如为约 7.8-12.6、8.5-12.6、8.7-12、或 9.2-11.4。
20

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，例如为约 5-9.5 重量%或约 6-9.5%重量。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含
25 稀土改性 Y 型分子筛在 800℃、常压、100 体积%水蒸汽气氛下老化 17 小时后的相对结晶保留度为约 38%以上，例如为约 38-65%、38-60%、50-60%、46-58%、46-60%或 52-60%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约不低于约 70%，例如为约 70-80%，
30 特别是为约 70-76%或 71-77%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的比表面积为约 600-680 m^2/g ，例如为约 600-670

m^2/g 、610-670 m^2/g 、640-670 m^2/g 或 646-667 m^2/g 。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g ，例如为约 0.38-0.45 mL/g 、0.38-0.42 mL/g 或 0.4-0.48 mL/g 。

5 在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述含稀土改性 Y 型分子筛中孔径为 2.0-100 nm 的二级孔的孔体积为约 0.08-0.18 mL/g ，例如为约 0.1-0.16 mL/g 。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的孔径为 2.0-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体
10 积的百分比为约 20-40%，例如为约 20-38%、25-38%、28-38% 或 25-35%。

在进一步优选的实施方式中，所述的改性 Y 型分子筛中孔径为 8-100 nm 的二级孔的总孔体积/孔径为 2-100 nm 的二级孔的总孔体积的比例为约 40-80%，例如为约 45-75% 或约 55-77%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含
15 稀土改性 Y 型分子筛中以 RE_2O_3 计的氧化稀土含量为约 4-12 重量%，例如为约 4-11 重量% 或 5-12 重量%，优选为约 4.5-10 重量%、5.5-10 重量% 或 5-9 重量%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含
20 稀土改性 Y 型分子筛含有磷元素，该改性 Y 型分子筛中以 P_2O_5 计的磷含量为约 0.05-10 重量%，优选 0.1-6 重量%，例如为约 1-4 重量%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的氧化钠含量不超过约 0.5%，可以为约 0.05-0.5 重量%，例如为约 0.1-0.4 重量%、0.05-0.3 重量% 或 0.15-0.3 重量%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，以干基计
25 所述含稀土改性 Y 型分子筛的含量为约 15-45 重量%，例如为约 20-40 重量% 或 25-35 重量%。

在一优选实施方式中，本发明所提供的催化裂化催化剂中，以所述催化裂化催化剂的重量为基准，所述粘土的含量为约 10-70 重量%。所述粘土选自用作裂化催化剂组分的粘土中的一种或多种，例如高岭
30 土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种，这些粘土为本领域的技术人员所公知。优选地，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述粘土

的含量以干基计可以为约 20-55 重量%或 30-50 重量%。

在一优选实施方式中，本发明所提供的催化裂化催化剂中，以所述催化裂化催化剂的重量为基准，所述含添加剂的氧化铝的含量以干基计为约 2-40 重量%，优选为约 2-20 重量%。优选地，所述含添加剂的氧化铝可按照专利 CN1915486A、CN1915485A、CN1916116A 中所述的方法制备，所有这些文献经此引用全文并入本文。优选地，以所述含添加剂的氧化铝的干基重量为基准，所述含添加剂的氧化铝中含有 70-95 重量%的氧化铝和以干基计 5-30 重量%的添加剂。特别优选地，所述的添加剂为含磷和/或镁的化合物。

在一优选实施方式中，所述含添加剂的氧化铝通过包括如下步骤的方法制得：

(1) 将拟薄水铝石与足以使其浆化的水和酸在搅拌下混合，其中酸的用量使所述酸与拟薄水铝石中氧化铝的重量比为约 0.01-0.5；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合浆液于室温至约 90℃ 的温度下老化约 0-24 小时；以及

(3) 将步骤 (2) 的产物与所述的添加剂混合，任选干燥和任选焙烧。

在进一步优选的实施方式中，所述含添加剂的氧化铝的制备方法的步骤 (1) 中，酸的用量使所述酸与拟薄水铝石中氧化铝的重量比为约 0.05-0.3。优选地，步骤 (1) 的所述浆化使拟薄水铝石与水形成的浆液的固含量为约 10-50 重量%，优选约 15-30 重量%。所述酸选自无机酸和有机酸中的一种或多种，例如，所述无机酸可以是盐酸、硝酸、硫酸和磷酸中的一种或多种，所述有机酸可以是甲酸、乙酸、草酸和柠檬酸中的一种或多种，优选为盐酸或硝酸。

在进一步优选的实施方式中，所述含添加剂的氧化铝的制备方法的步骤 (2) 中的老化温度为室温至约 80℃，所述室温例如为约 15-40℃，老化时间为约 0.5-4 小时。

在一优选实施方式中，所述含添加剂的氧化铝的制备方法的步骤 (3) 中将步骤 (2) 的产物与添加剂形成的混合物，可以直接用于制备催化裂化催化剂，即将所形成的混合物与形成催化裂化催化剂的其它组分混合，也可以干燥和焙烧后用于制备催化剂。所述的干燥例如烘干、喷雾干燥。

在进一步优选的实施方式中，所述含添加剂的氧化铝的制备方法的步骤（3）中所述焙烧的温度为约350-800℃，例如约400-600℃，焙烧时间为例例如约0.5-8小时。

在一优选实施方式中，所述添加剂选自含碱土金属、镧系金属、硅、镓、棚和/或磷元素的化合物中的一种或多种。所述含有碱土金属、铜系金属、硅、镓、棚和/或磷元素的化合物，可以是这些元素的氧化物、水合氧化物，例如碱土金属中的氧化镁、氢氧化镁，镧系金属中的氧化稀土，氧化硅、硅溶胶，氧化磷中的一种或多种；也可以是含有上述元素的盐，如碱土金属中的硝酸盐，镧系金属中的氯化稀土、硅酸盐、磷酸盐中的一种或多种。当所述添加剂为所述元素的氧化物和/或水合氧化物时，所述混合是将所述步骤（2）得到的产物直接与其混合；当所述添加剂为含有所述元素的盐中的一种或多种时，所述混合优选首先将所述盐配制成水溶液后再与所述步骤（2）得到的产物混合。各步骤中所述的混合，可采用现有的各种方法实现，优选的方法是在足以使所述物料（如拟薄水铝石、添加剂）浆化的条件下混合，所述浆化为本领域技术人员所公知，其中包括为使物料浆化引入足够量的水，所述水的引入量使浆液的固含量通常为约10-50重量%，优选为约15-30重量%。

在一优选实施方式中，本发明所述的催化裂化催化剂还可含有氧化铝粘结剂，以催化剂的重量为基准，以干基计，所述氧化铝粘结剂的含量不超过约32重量%，优选为约5-32重量%。优选地，所述氧化铝粘结剂选自裂化催化剂通常所使用的各种形态的氧化铝、水合氧化铝以及铝溶胶中的一种或多种，例如，选自 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝、拟薄水铝石（Pseudoboemite）、一水铝石（Boehmite）、三水铝石（Gibbsite）、拜耳石（Bayerite）或铝溶胶中的一种或多种，优选为约拟薄水铝石和/或铝溶胶。例如，所述催化裂化催化剂中含有以干基计约2-15重量%、优选3-10重量%的铝溶胶粘结剂和/或以干基计约10-30重量%、优选约15-25重量%的拟薄水铝石粘结剂。

在一优选实施方式中，以催化剂的重量为基准，本发明所述催化剂中所述氧化铝粘结剂和含添加剂的氧化铝的总含量为约10-40重量%，例如为约20-35重量%，且含添加剂的氧化铝的含量为约2-20重量%。

在一优选实施方式中，本发明所述催化裂化催化剂中，以催化裂

化催化剂的重量为基准，所述催化剂含有：以干基计约 10-50 重量%、例如约 15-45 重量%或 25-40 重量%的所述含稀土改性 Y 型分子筛，以干基计约 50-90 重量%、例如约 55-85 重量%或 60-75 重量%的基质，所述基质包括所述含添加剂的氧化铝、粘土以及任选的粘结剂，所述
5 的粘结剂优选为氧化铝粘结剂。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化剂还可含有所述含稀土改性 Y 型分子筛以外的其它分子筛，所述其它分子筛选自适用于催化裂化催化剂中使用的分子筛，例如具有 MFI 结构沸石、Beta 沸石、其它 Y 型分子筛和非沸石分子筛的一种或多种。所述其它分子筛的含量
10 可以为约 0-40 重量%，例如为约 0-30 重量%或 1-20 重量%。优选地，以干基计所述其它 Y 型分子筛的含量不超过约 40 重量%，例如可以为约 1-40 重量%或 0-20 重量%。所述其它 Y 型分子筛例如 REY、REHY、DASY、SOY 和 PSRY 中的一种或多种，所述的 MFI 结构沸石例如 HZSM-5、ZRP 和 ZSP 中的一种或多种，所述的 beta 沸石例如 H β ，非
15 沸石分子筛例如磷酸铝分子筛（AIPO 分子筛）、硅铝磷分子筛（SAPO 分子筛）中的一种或多种。优选地，以催化剂的重量为基准，其它分子筛的含量不超过约 20 重量%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂，以催化剂的重量为基准，含有以干基计约 10-50 重量%的所述含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量%的所述含添加剂的氧化铝、以干基计约 0-40
20 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重量%的粘土。优选地，所述催化裂化催化剂含有以干基计约 25-40 重量%的所述含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-20 重量%的所述含添加剂的氧化铝、以干基计约 5-30 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 30-50 重量%的粘土，并且氧
25 化铝粘结剂和含添加剂的氧化铝的总含量为约 20-35 重量%。

在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量%，例如为约 4-11 重量%、5-12 重量%、4.5-10 重量%或 5.5-10 重量%；以 P₂O₅ 计的磷含量为约 0-10 重量%，例如约 0.05-10 重量%、0.1-6 重量%或 0.1-5 重量%；
30 氧化钠含量为约 0.05-0.5 重量%，例如为约 0.1-0.4 重量%或 0.05-0.3 重量%，优选小于 0.2 重量%；总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-38%，例如为约

28-38%或 25-35%;晶胞常数为约 2.440-2.455 nm,例如为 2.441-2.453 nm、2.442-2.451 nm 或 2.442-2.453 nm;骨架硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)为约 7-14,例如为约 7.8-12.6、8.5-12.6 或 9.2-11.4,分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%,例如为约 6-9.5%或 3-9%,相对
5 结晶度不低于约 60%,例如不低于约 70%、不低于约 71%或为约 70-80%,晶格崩塌温度为约 1065-1080℃,并且,用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的该改性 Y 型分子筛总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50,例如为约 3.5-6,优选为约 3.5-4.6 或 3.6-4.6。

在一优选实施方式中,本发明提供的催化裂化催化剂中,所述的改
10 性 Y 型分子筛为富含二级孔的含稀土超稳 Y 型分子筛,其中孔径为 2-100 nm 的二级孔分布曲线呈双可几孔分布,参见图 1 所示,其中较小孔径二级孔的最可几孔径为约 2-5 nm,较大孔径的二级孔的最可几孔径为约 6-20 nm,例如为约 8-20 nm 或 8 nm-18 nm。优选地,孔径为 8-100 nm 的二级孔的总孔体积占孔径为 2-100 nm 的二级孔的总孔体积的比例
15 为约 40-80%,例如为约 45-75%、45-77%、45-55%或 55-77%。该改性 Y 型分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为约 7-14,例如为约 7.8-13 或 8.5-12.6,晶胞常数为约 2.440-2.455 nm,例如为 2.441-2.453 nm 或 2.442-2.453 nm。

在一优选实施方式中,本发明提供的催化裂化催化剂中,所述的含
20 稀土改性 Y 型分子筛在制备过程中包括将 Y 型分子筛与四氯化硅接触进行脱铝补硅反应的步骤。

在某些具体实施方式中,本发明提供的改性 Y 型分子筛是非“表面富硅”的,表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比/骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比小于或等于 1,通常小于 1。

在第二方面,本发明提供了一种催化裂化催化剂的制备方法,包
25 括提供含稀土改性 Y 型分子筛,形成包括所述含稀土改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土和水的浆液,以及喷雾干燥的步骤,其中,以所述含添加剂的氧化铝的重量为基准,所述含添加剂的氧化铝中含有 60-99.5 重量%的氧化铝和 0.5-40 重量%的添加剂,所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种;
30 所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量%,磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量%,氧化钠含量不超过约 1.0 重量%,总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g,该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的

孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

5 在一优选实施方式中，所述提供含稀土改性 Y 型分子筛的步骤包括通过以下步骤制备所述的含稀土改性 Y 型分子筛：

(1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛；

10 (2) 将步骤 (1) 得到的 Y 型分子筛在约 350-520℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛；

(3) 按照 SiCl₄：以干基计的 Y 型分子筛为约 0.1-0.7：1 的重量比将步骤 (2) 得到的 Y 型分子筛与四氯化硅气体接触反应，反应温度为约 200-650℃，反应时间为约 10 分钟至约 5 小时，得到气相超稳改性 Y
15 型分子筛；

(4) 将步骤 (3) 得到的改性 Y 型分子筛与酸溶液接触；以及
任选地，(5) 将步骤 (4) 得到的经酸处理的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理。

20 在一优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法包括制备含稀土改性 Y 型分子筛，形成包括所述含稀土改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土、水和任选的氧化铝粘结剂的浆液，以及喷雾干燥的步骤，其中，所述制备含稀土改性 Y 型分子筛进一步包括以下步骤：

25 (1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液接触进行离子交换反应，过滤、洗涤，得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛；

(2) 将所述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛进行改性处理，任选干燥，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛，所述改性处理为将所述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在温度约 350-520℃ 或 350-480℃、含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛(也
30 称 30-90 体积%水蒸汽气氛或称 30-90%水蒸汽)下焙烧约 4.5-7 小时；

(3) 将所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛与 SiCl₄ 气体接触反应；其中优选地，接触反应温度为约 200-650℃，SiCl₄：以干基计的步骤 (2)

得到的晶胞常数降低的 Y 型分子筛的重量比为约 0.1-0.7: 1, 反应时间约 10 分钟至约 5 小时, 然后经洗涤、过滤, 得到气相超稳改性 Y 型分子筛;

(4) 将步骤 (3) 得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触进行改性, 得到酸处理改性 Y 型分子筛; 以及

任选地, (5) 将步骤 (4) 得到的酸处理改性 Y 型分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理。

在某些优选实施方式中, 本发明提供的催化裂化催化剂制备方法中, 所述的含稀土改性 Y 型分子筛的制备步骤 (1) 中将 NaY 分子筛与稀土溶液进行离子交换反应, 以得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛。所述 NaY 分子筛, 可以商购或者按照现有方法制备, 在一优选实施方式中, 所述 NaY 分子筛晶胞常数为约 2.465-2.472 nm, 骨架硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比) 为约 4.5-5.2, 相对结晶度为约 85%以上, 例如为约 85-95%, 氧化钠含量为约 13.0-13.8 重量%。

在一优选实施方式中, 步骤 (1) 所述的 NaY 分子筛与稀土溶液进行离子交换反应, 交换温度优选为约 15-95°C, 例如为约 20-65°C 或 65-95°C, 交换时间优选为约 30-120 分钟, 例如约 45-90 分钟; NaY 分子筛 (以干基计): 稀土盐 (以 RE_2O_3 计): H_2O 为约 1:0.01-0.18:5-20 重量比。

在一优选实施方式中, 所述的 NaY 分子筛与稀土溶液进行离子交换反应包括, 按照 NaY 分子筛: 稀土盐: H_2O 为约 1:0.01-0.18:5-15 的重量比将 NaY 分子筛、稀土盐和水形成混合物, 在约 15-95°C, 例如室温至约 60°C、约 65-95°C、约 20-60°C 或约 30-45°C 搅拌, 优选搅拌约 30-120 分钟进行稀土离子与钠离子的交换。

在一优选实施方式中, 所述的 NaY 分子筛与水的重量比为约 1:6-20, 优选为约 1: 7-15。将 NaY 分子筛、稀土盐和水形成混合物, 可以将 NaY 分子筛和水形成浆液, 然后在所述的浆液中加入稀土盐和/或稀土盐的水溶液, 所述的稀土溶液为约稀土盐的溶液, 所述的稀土盐优选为氯化稀土和/或硝酸稀土。所述的稀土例如 La、Ce、Pr、Nd 以及混合稀土中的一种或多种, 优选的, 所述的混合稀土中含有 La、Ce、Pr 和 Nd 中的一种或多种, 或还含有除 La、Ce、Pr 和 Nd 以外的稀土中

的至少一种。

在一优选实施方式中，步骤（1）还包括洗涤步骤，其目的是洗去交换出的钠离子，例如，可以使用去离子水或脱阳离子水洗涤。

在一优选实施方式中，步骤（1）得到的氧化钠含量降低的含稀土
5 的常规晶胞大小的 Y 型分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计为约 4.5-13 重量%、5.5-14 重量%、7-14 重量%、7.5-13 重量%、5.5-13 重量%或 5.5-12 重量%，氧化钠含量不超过约 9.5 重量%，例如为约 5.5-9.5 重量%、5.5-8.5 重量%或 5.5-7.5 重量%，晶胞常数为约 2.465-2.472 nm。

在某些优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法
10 中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛制备步骤（2）中将含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在温度约 350-520℃，例如约 350-480℃，和约 30-90 体积%水蒸汽气氛，例如 35-85 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时进行处理。

在一优选实施方式中，步骤（2）所述的焙烧温度为约 380-460℃，
15 焙烧气氛为约 40-80 体积%水蒸汽气氛，焙烧时间为约 5-6 小时。

在一优选实施方式中，所述的水蒸汽气氛中含有约 30-90 体积%水蒸气，且还含有其它气体，例如空气、氦气或氮气中的一种或多种。

在一优选实施方式中，步骤（2）中所述的晶胞常数降低的 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462 nm。

20 在一优选实施方式中，步骤（2）得到的 Y 型分子筛的水含量不超过约 1 重量%，将其直接用于步骤（3）的接触反应。

在另一优选实施方式中，步骤（2）进一步包括对焙烧得到的 Y 型分子筛进行干燥，使其水含量不超过约 1 重量%的步骤。

在一优选实施方式中，步骤（2）所得晶胞常数降低的 Y 型分子筛
25 的固含量不低于约 99 重量%。

在某些优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛制备步骤（3）中， SiCl_4 : Y 型分子筛（以干基计）的重量比优选为约 0.3-0.6: 1，所述反应的温度优选为约 350-500℃。

30 在一优选实施方式中，步骤（3）还可以包括洗涤步骤，洗涤方法可以采用常规的洗涤方法，可用水洗涤例如脱阳离子水或去离子水洗涤，目的是除去分子筛中残存的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物。例

如，洗涤条件可以为约：洗涤水与分子筛的重量比可以为约 5-20: 1，通常分子筛： H_2O 重量比为约 1:6-15，pH 值优选为约 2.5-5.0，洗涤温度为约 30-60℃。优选地，所述洗涤使得洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等离子，通常洗涤后的分子筛中 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 离子各自的含量不超过约 0.05 重量%。

在某些优选实施方式中，本发明提供的催化裂化催化剂制备方法中，所述的含稀土改性 Y 型分子筛制备步骤（4）中，将步骤（3）得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触进行反应（本发明称为约孔道清理改性，简称孔道清理，或称酸处理改性）。

在一优选实施方式中，所述的将步骤（3）得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触进行反应，是将经过气相超稳改性处理的分子筛即所述的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液混合，并反应一段时间，然后将反应后的分子筛与酸溶液分离例如经过过滤分离，然后经任选的洗涤（洗涤是除去分子筛中残存的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物，例如洗涤条件可以为约：洗涤水与分子筛的重量比可以为约 5-20: 1，通常分子筛： H_2O 重量比为约 1:6-15，pH 值优选为约 2.5-5.0，洗涤温度为约 30-60℃）和任选的干燥，得到本发明提供的改性 Y 型分子筛。

在一优选实施方式中，所述步骤（3）得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触，其中酸与分子筛（以干基计）的重量比为约 0.001-0.15: 1，例如为约 0.002-0.1: 1 或 0.01-0.05: 1，水与以干基计的分子筛重量比为约 5-20: 1，例如为约 8-15: 1，所述接触进行反应的温度为约 60-100℃，例如 80-99℃，优选 88-98℃。

在一优选实施方式中，所述的酸溶液（酸的水溶液）中的酸为约至少一种有机酸和至少一种中等强度以上的无机酸。所述的有机酸可以为约草酸、丙二酸、丁二酸（琥珀酸）、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸中的一种或多种，中等强度以上的无机酸可以为磷酸、盐酸、硝酸及硫酸中的一种或多种。

在一优选实施方式中，所述孔道清理改性的温度为约 80-99℃，例如约 85-98℃，处理改性的时间为约 60 分钟以上，例如为约 60-240 分钟或约 90-180 分钟。所述的有机酸与分子筛的重量比例为约 0.01-0.10: 1，例如为约 0.03-0.1: 1 或 0.02-0.05: 1；中等强度以上的无机酸与分子筛的重量比例为约 0.01-0.06: 1，例如为约 0.01-0.05: 1 或 0.02-0.05:

1, 水与分子筛的重量比例优选为约 5-20: 1, 例如为约 8-15: 1。

在一优选实施方式中, 所述的孔道清理改性, 分两步进行, 先用中等强度以上的无机酸与所述分子筛接触, 其中中等强度以上的无机酸与分子筛的重量比例为约 0.01-0.06: 1, 例如为约 0.02-0.05: 1, 水与分子筛的重量比例优选为约 5-20: 1, 例如为约 8-15: 1, 接触反应的温度为约 80-99℃, 优选 90-98℃, 反应时间为约 60-120 分钟; 然后将该处理后得到的分子筛与有机酸接触, 所述的有机酸与分子筛的重量比例为约 0.02-0.1: 1, 例如为约 0.02-0.10: 1 或 0.05-0.08: 1, 水与分子筛的重量比例优选为约 5-20: 1, 例如为约 8-15: 1, 接触反应的温度为约 80-99℃, 优选约 90-98℃, 反应时间为约 60-120 分钟。其中所述重量比中, 分子筛以干基计。

在某些优选实施方式中, 本发明提供的催化裂化催化剂制备方法中, 所述的含稀土改性 Y 型分子筛制备步骤 (5) 将步骤 (4) 得到的酸处理改性 Y 型分子筛进行磷改性处理, 以在分子筛中引入磷, 所述磷改性处理通常包括将步骤 (4) 得到的酸处理改性 Y 型分子筛与交换液接触, 所述交换液含有磷化合物。所述接触通常在 15-100℃ 优选 30-95℃ 下接触 10-100 分钟, 然后过滤, 任选洗涤。其中, 交换液中的水与分子筛的重量比为约 2-5, 优选 3-4, 磷 (以 P_2O_5 计) 与分子筛的重量比为约: 0.0005-0.10, 优选 0.001-0.06。所述的磷化合物可选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种或多种。所述洗涤例如用分子筛重量 5-15 倍的水例如脱阳离子或去离子水进行洗涤。

在一优选实施方式中, 所述的磷改性处理条件为约: 将所述酸处理的改性 Y 型分子筛加入含有磷化合物的交换液中, 在约 15-100℃ 的条件下交换反应约 10-100 分钟, 过滤, 洗涤; 其中, 含有磷化合物的交换液与分子筛形成的混合物中, 水与分子筛的重量比为约 2-5, 优选约 3-4, 磷 (以 P_2O_5 计) 与分子筛的重量比为约 0.0005-0.10, 优选约 0.001-0.06。

在一优选实施方式中, 本发明提供了催化裂化催化剂的制备方法, 其包括制备含稀土改性 Y 型分子筛, 将所述的含稀土改性 Y 型分子筛、氧化铝粘结剂、粘土以及水混合打浆形成浆液和喷雾干燥, 任选洗涤和干燥, 其中所述制备含稀土改性 Y 型分子筛包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液进行离子交换反应, 过滤, 洗涤, 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛; 所述离子

交换在搅拌、温度为约 15-95℃、优选约 65-95℃的条件下交换约 30-120 分钟；

(2) 将步骤(1)得到的 Y 型分子筛在温度约 350-480℃，含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛下焙烧约 4.5-7 小时，干燥，得到水含量低于约 1 重量%的晶胞常数降低的 Y 型分子筛；所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462 nm；

(3) 将步骤(2)得到的 Y 型分子筛与经加热汽化的 SiCl_4 气体接触，其中 SiCl_4 : Y 型分子筛（以干基计）的重量比为约 0.1-0.7: 1，在温度为约 200-650℃的条件下接触反应约 10 分钟至约 5 小时，任选洗涤和过滤，得到气相超稳处理的改性 Y 型分子筛；

(4) 将步骤(3)得到的气相超稳处理的改性 Y 型分子筛进行酸处理改性；其中，先将将步骤(3)得到的气相超稳处理的改性 Y 型分子筛与中等强度以上的无机酸以及水混合，在约 80-99℃、优选约 90-98℃下接触至少约 30 分钟、例如约 60-120 分钟，然后加入有机酸，在约 80-99℃、优选约 90-98℃下接触至少约 30 分钟、例如约 60-120 分钟，经过滤、任选的洗涤和任选的干燥，得到酸处理的改性 Y 型分子筛；其中优选地，有机酸与以干基计的分子筛的重量比为约 0.02-0.10: 1，中等强度以上的无机酸与以干基计的分子筛的重量比为约 0.01-0.05: 1，水与分子筛的重量比为约 5-20: 1；以及

任选地，(5) 将所述酸处理的改性 Y 型分子筛加入含有磷化合物的交换液中，在约 15-100℃的条件下交换反应约 10-100 分钟，过滤，洗涤，任选干燥；其中，交换液中的水与分子筛的重量比为约 2-5，优选约 3-4，磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的重量比为约 0.005-0.10，优选约 0.01-0.05。

在本发明所述的催化剂制备方法中，除了提供或制备所述含稀土改性 Y 型分子筛的步骤之外，其它步骤可参照现有方法进行，这些制备方法在专利 CN1916116A、CN1362472A、CN1727442A、CN1132898C、CN1727445A、CN1098130A 中有详尽的描述，这里一并通过引用并入本文。并且，喷雾干燥、洗涤、干燥均为现有技术，本发明没有特殊要求。例如，在一优选实施方式中，所述催化剂制备方法包括将所述的改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土、任选的氧化铝粘结剂和水混合打浆、喷雾干燥以及洗涤、过滤、干燥的步骤。

特别优选地，本发明提供了如下的优选实施方案：

方案 1. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计约 10-50 重量 % 的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量 % 的含添加剂的氧化铝和以干基计约 10-80 重量 % 的粘土；其中，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量 % 的氧化铝和约 0.5-40 重量 % 的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、铜系金属、硅、镓、硼或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量 %，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量 %，氧化钠含量不超过约 0.5 重量 %，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

方案 2. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计约 10-50 重量 % 的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量 % 的含添加剂的氧化铝和以干基计约 10-80 重量 % 的粘土；其中，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量 % 的氧化铝和约 0.5-40 重量 % 的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、铜系金属、硅、镓、硼或磷元素的化合物中的一种或多种；所述改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 5-12 重量 %，氧化钠含量不超过约 0.5 重量 %，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-38%，晶胞常数为约 2.440-2.455nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50。

方案 3. 一种催化裂化催化剂，含有以干基计约 10-50 重量 % 的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-40 重量 % 的含添加剂的氧化铝和以干基计约 10-80 重量 % 的粘土；其中，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量 % 的氧化铝和约 0.5-40 重量 % 的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、铜系金属、硅、镓、硼或磷元素的化合物中的一种或几种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约

4-11 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0.5-10 重量%，氧化钠含量不超过约 0.5 重量%，总孔体积为约 0.36-0.48mL/g，该含稀土改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455nm，该含稀土改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的该含稀土改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

方案 4. 按照方案 1-3 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中孔径为约 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 28-38%。

方案 5. 按照方案 1-4 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 5-9.5 重量%，骨架硅铝比以 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比计为约 7-14。

方案 6. 按照方案 1-5 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛晶格崩塌温度为约 1060-1085℃。

方案 7. 按照方案 1-6 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的所述的含稀土改性 Y 型分子筛总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 3.5-6。

方案 8. 按照方案 1-7 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，在 800℃、常压、100%水蒸气气氛老化 17 小时后，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的相对结晶保留度为约 38%以上，例如为约 38-60%或 50-60%。

方案 9. 按照方案 1-8 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 70-80%。

方案 10. 按照方案 1-9 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4.5-10 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0.1-6 重量%，氧化钠含量为约 0.05-0.3 重量%，晶胞常数为 2.442-2.451 nm，骨架硅铝比为约 8.5-12.6；或者，该改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 5.5-10 重量%，氧化钠含量为约 0.15-0.3 重量%，晶胞常数为 2.442-2.453 nm 且骨架硅铝比为约 7.8-12.6。

方案 11. 按照方案 1-10 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中孔径为 8-100 nm 的二级孔的孔

体积/孔径为 2-100 nm 的二级孔的总孔体积的比例为约 40-80%。

方案 12. 按照方案 1-11 中任一项所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述的催化剂包括以干基计约 25-40 重量%的所述含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-20 重量%的所述含添加剂的氧化铝、以干基
5 计约 5-30 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 30-50 重量%的粘土。

方案 13. 按照方案 1-12 中任一项所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述粘土选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种。

方案 14. 按照方案 1-13 中任一项所述的催化裂化催化剂, 其特征
10 在于, 所述含添加剂的氧化铝通过如下步骤制得:

(1)、将拟薄水铝石与足以使其浆化的水和酸在搅拌下混合, 其中酸的用量使所述酸与拟薄水铝石中氧化铝的重量比为约 0.01-0.5;

(2)、将步骤 (1) 的混合浆液于室温至约 90℃ 的温度下老化约
0-24 小时; 以及

15 (3)、将步骤 (2) 的产物与添加剂混合, 任选干燥和任选焙烧。

方案 15. 一种催化裂化催化剂的制备方法, 包括制备含稀土改性 Y 型分子筛, 形成包括所述含稀土改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土和水的浆液, 和喷雾干燥的步骤, 其中, 以所述含添加剂的氧化铝的重量为基准, 所述含添加剂的氧化铝中含有约 60-99.5 重量%的氧化铝和约 0.5-40 重量%的添加剂, 所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼或磷元素的化合物中的一种或多种; 所述制备含
20 稀土改性 Y 型分子筛包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应, 过滤、洗涤, 任选干燥, 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y
25 型分子筛;

(2) 将上述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在温度约 350-520℃、优选 350-480℃ 和 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时, 任选干燥, 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛;

(3) 按照 SiCl₄: 以干基计的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛为
30 约 0.1-0.7: 1 的重量比将所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛与四氯化硅气体接触反应, 反应温度为约 200-650℃, 反应时间为约 10 分钟至约 5 小时, 任选洗涤和过滤, 得到气相超稳改性 Y 型分子筛;

(4)将步骤(3)得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触;
以及

任选地, (5)将步骤(4)得到的与酸溶液接触后的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理。

5 方案 16. 根据方案 15 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛的晶胞常数为 2.465-2.472 nm, 氧化钠含量不超过约 9.0 重量%。

方案 17. 根据方案 15 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛的稀土含量
10 以 RE_2O_3 计为约 4.5-13 重量%, 氧化钠含量为约 4.5-9.5 重量%, 例如约 5.5-8.5 重量 %, 且晶胞常数为约 2.465-2.472 nm。

方案 18. 根据方案 15-17 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(1)所述将 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应为, 按照 NaY 分子筛: 稀土盐: H_2O 为约 1: 0.01-0.18: 5-20 的重量比将 NaY
15 分子筛、稀土盐和水形成混合物, 搅拌。

方案 19. 根据方案 15-18 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(1)所述将 NaY 分子筛与稀土溶液接触进行离子交换反应, 包括: 将 NaY 分子筛与脱阳离子水混合, 搅拌下, 加入稀土盐和/或稀土盐溶液进行离子交换反应, 过滤, 洗涤; 离子交换反应的条件为: 交换温度
20 为约 15-95 $^{\circ}\text{C}$, 交换时间为约 30-120 分钟, 所述的稀土盐溶液为稀土盐的水溶液。

方案 20. 根据方案 15-19 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述的稀土盐为氯化稀土或者硝酸稀土, 所述的磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或多种。

25 方案 21. 根据方案 15-20 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)所述焙烧温度为约 380-480 $^{\circ}\text{C}$ 或 380-460 $^{\circ}\text{C}$, 所述焙烧气氛为约 40-80%水蒸汽气氛, 所述焙烧时间为约 5-6 小时。

方案 22. 根据方案 15-21 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(2)中得到的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛的晶胞常数为
30 2.450-2.462 nm, 所述的晶胞常数降低的 Y 型分子筛中的水含量不超过约 1 重量%。

方案 23. 根据方案 15-22 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤

(3)所述的洗涤方法为用水洗涤,洗涤条件为,分子筛:H₂O 为约 1:6-15, pH 值为约 2.5-5.0, 洗涤温度为约 30-60℃。

方案 24. 根据方案 15-23 中任一项所述的方法,其特征在于,步骤
(4)所述的将步骤(3)得到的气相超稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接
5 触在如下条件下进行:酸与分子筛的重量比为约 0.001-0.15: 1, 水与
分子筛的重量比为约 5-20: 1, 所述的酸为有机酸和无机酸中的一种或
多种,接触时间为约 60 分钟以上,优选约 1-4 小时,接触的温度为约
80-99℃。

方案 25. 根据方案 15-24 中任一项所述的方法,其特征在于,步骤
10 (4)所述的酸溶液中含有有机酸和中等强度以上的无机酸,中等强度
以上的无机酸与分子筛的重量比为约 0.01-0.05: 1, 有机酸与分子筛的
重量比为约 0.02-0.10: 1, 水与分子筛的重量比为约 5-20: 1, 接触的
温度为约 80-99℃, 接触时间为约 1-4 小时。

方案 26. 根据方案 15-25 中任一项所述的方法,其特征在于,步骤
15 (4)所述的与酸溶液接触是先与中等强度以上的无机酸接触,然后与
有机酸接触,与中等强度以上的无机酸接触的条件为:中等强度以上
的无机酸与分子筛的重量比为约 0.01-0.05: 1, 水与分子筛的重量比
为约 5-20: 1, 接触时间为约 60-120 分钟,接触温度为约 90-98℃;与有
机酸接触条件为:有机酸与分子筛的重量比为约 0.02-0.10: 1, 水与分
20 子筛的重量比为约 5-20: 1, 接触时间为约 60-120 分钟,接触温度为
约 90-98℃。

方案 27. 根据方案 24-26 中任一项所述的方法,其特征在于,所述
的有机酸选自草酸,丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、
柠檬酸和水杨酸中的一种或多种;所述的中等强度以上的无机酸选自
25 磷酸、盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种。

方案 28. 根据方案 15-27 中任一项所述的方法,其中,步骤(5)
所述的磷改性处理条件为:将步骤(4)得到的与酸溶液接触后的分子
筛与含有磷化合物的交换液接触,在约 15-100℃的条件下交换反应约
10-100 分钟,过滤,洗涤;其中,所述交换液与分子筛接触形成的混
30 合物中,水与分子筛的重量比为约 2-5,优选约 3-4,磷(以 P₂O₅ 计)
与分子筛的重量比为约 0.0005-0.10,优选约 0.001-0.06。

实施例

下面将结合实施例对本发明予以进一步说明，但并不因此而限制本发明。

原料：以下实施例中和对比例中，NaY 分子筛为中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司提供，氧化钠含量为 13.5 重量%，骨架硅铝比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比）为 4.6，晶胞常数为 2.470 nm，相对结晶度为 90%；氯化稀土和硝酸稀土为北京化工厂生产的化学纯试剂；拟薄水铝石为山东铝厂生产的工业产品，固含量 61 重量%；高岭土为苏州中国高岭土公司生产的裂化催化剂专用高岭土，固含量 76 重量%；铝溶胶由中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司提供，其中氧化铝含量 21 重量%。

分析方法：在各对比例和实施例 5 中，分子筛的元素含量由 X 射线荧光光谱法测定；分子筛的晶胞常数、相对结晶度由 X 射线粉末衍射法（XRD）采用 RIPP 145-90、RIPP146-90 标准方法（参见《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 9 月第一版，第 412-415 页）测定，分子筛的骨架硅铝比由下式计算而得：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = (2.5858 - a_0) \times 2 / (a_0 - 2.4191)$$

其中， a_0 为晶胞常数，单位为 nm。

分子筛的总硅铝比依据 X 射线荧光光谱法测定的 Si 与 Al 元素含量计算的，由 XRD 法测定的骨架硅铝比与 XRF 测定的总硅铝比可计算骨架 Al 与总 Al 的比值，进而计算非骨架 Al 与总 Al 的比值。晶体结构崩塌温度由差热分析法（DTA）测定。

在各对比例和实施例 25 中，分子筛的酸中心类型及其酸量采用吡啶吸附的红外法分析测定。实验仪器：美国 Bruker 公司 IFS113V 型 FT-IR（傅立叶变换红外）光谱仪。用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定总酸量中 B 酸量与 L 酸量的实验方法：将样品自支撑压片，置于红外光谱仪的原位池中密封。升温至 400℃，并抽真空至 10^{-3} Pa，恒温 2h，脱除样品吸附的气体分子。降至室温，导入压力为 2.67Pa 吡啶蒸气保持吸附平衡 30min。然后升温至 200℃，抽真空至 10^{-3} Pa 下脱附 30min，降至室温摄谱，扫描波数范围：1400 cm^{-1} -1700 cm^{-1} ，获得样品经 200℃ 脱附的吡啶吸附红外光谱图。根据吡啶吸附红外光谱图中 1540 cm^{-1} 和

1450 cm^{-1} 特征吸附峰的强度, 得到分子筛中总的 Brønsted 酸中心 (B 酸中心) 与 Lewis 酸中心 (L 酸中心) 的相对量。

在各对比例和实施例 5 中, 二级孔体积的测定方法如下: 按照 RIPP 151-90 标准方法 (参见《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 9 月第一版, 第 424-426 页) 根据吸附等温线测定出分子筛的总孔体积, 然后从吸附等温线按照 T 作图法测定出分子筛的微孔体积, 将总孔体积减去微孔体积得到二级孔体积。

在各对比例和实施例 10 中, 分子筛表面 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的测定方法如下: 利用 XPS 光电子能谱测定分子筛表面的 Si 及 Al 原子的质量百分含量, 然后, 计算分子筛表面的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。XPS 光电子能谱测定在 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪上进行。激发源为单色化 Al $K\alpha$ X 射线, 能量为 1486.6 eV, 功率为 150 W。窄扫描所用通透能为 30 eV。分析时的基础真空约为 6.5×10^{-10} mbar。结合能用烷基碳或污染碳的 C1s 峰 (284.8 eV) 校正。

15 对比例和实施例中所用化学试剂未特别注明的, 其规格为化学纯。

以下实施例 1-6 为根据本发明的含有含稀土改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂的实施例。

实施例 1

将 2000 kg(干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石 (氧化钠含量 20 量 13.5 重%, 中石化催化剂齐鲁分公司出品) 加入到装有 20 m^3 水的一次交换罐中于 25 $^\circ\text{C}$ 下搅拌均匀。然后, 再加入 600 L RECl_3 溶液 (RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319 g/L), 继续搅拌 60 分钟。过滤, 洗涤, 滤饼送入闪蒸干燥炉进行干燥; 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛, 其氧化钠含量为 7.0 重量%, 晶胞常数为 2.471 nm。然后, 送入焙烧炉在温度 390 $^\circ\text{C}$, 50% 水蒸汽 (气氛中含有 25 50 体积% 水蒸汽) 下焙烧 6 小时; 然后, 在温度 500 $^\circ\text{C}$, 干燥空气气氛 (水蒸汽含量低于 1 体积%) 焙烧 2.5 小时, 使其水含量低于 1 重量%, 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛, 其晶胞常数为 2.455 nm。然后, 直接将所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A (其经此引用全文并入本文) 专利公开的实施例 1 的方法进行, 工艺条件为, SiCl_4 :

Y 型分子筛的重量比 = 0.5: 1, 分子筛的进料量为 800kg/小时, 反应温度为 400℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中, 二次交换罐中预先加有 20 m³ 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg (干基重), 搅拌均匀。随后, 缓慢加入浓度为 10 重量%的盐酸 0.6 m³, 并升温至 90℃, 搅拌 60 分钟; 然后, 加入 140 kg 柠檬酸, 90℃下继续搅拌 60 分钟之后, 过滤, 洗涤, 烘干, 得改性 Y 型分子筛产品, 记为 SZ-1。

表 1 给出了 SZ-1 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径 (孔径为 8-100 nm) 的二级孔占总二级孔 (2-100 nm) 的百分数、总二级孔体积。

将 SZ-1 在裸露状态经 800℃、100%水蒸汽气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 SZ-1 老化前后的分子筛的相对结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2, 其中:

$$\text{相对结晶保留度} = \frac{\text{老化样品的相对结晶度}}{\text{新鲜样品的相对结晶度}} \times 100\%。$$

取 1572 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 7818 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 195 ml 化学纯的盐酸(含 36 重量%HCl), 于 70℃老化 1 小时。随后, 加入 165 ml 磷酸(北京化工厂生产, 浓度 85%, 分析纯)和六水氯化镁 (北京双环试剂厂生产, 分析纯) 水溶液 390 克 (其中六水氯化镁 204 克), 打浆, 得到含添加剂的氧化铝的浆液。

取 5715 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 15642 克脱阳离子水中, 然后在搅拌下加入 7302 克固含量为 76 重量%的高岭土, 打浆 60 分钟, 得到高岭土浆液。将 3839 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 9381 克脱阳离子水中, 打浆; 然后在搅拌下向其中加入 231 ml 化学纯盐酸(含 36 重量%HCl), 老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液, 再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液, 打浆; 然后加入 SZ-1 分子筛 4200 克 (干基) 和 REY 分子筛[中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产, 稀土含量 (以 RE₂O₃ 计) 18 重量%, 硅铝比 (SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比 4.6)]750 克 (干基), 打浆。然后, 在入口温度 650℃, 尾气温度 180℃下进行喷雾干燥, 用去离子水洗涤, 烘干得到催化剂, 记为 SC-1。

实施例 2

将 2000 kg(干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石(氧化钠含量 13.5 重%, 中石化催化剂齐鲁分公司出品) 加入到装有 20m^3 脱阳离子水的一次交换罐中, 于 90°C 下, 搅拌均匀。然后, 再加入 800 L RECl_3 溶液 (RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319 g/L), 继续搅拌 60 分钟。过滤, 洗涤, 滤饼送入闪蒸干燥炉进行干燥, 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛, 其氧化钠含量为 5.5 重量%, 晶胞常数为 2.471 nm 。然后, 送入焙烧炉在温度(气氛温度) 450°C 、80%水蒸汽气氛下焙烧 5.5 小时; 然后, 分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥处理, 焙烧温度 500°C , 气氛为干燥空气气氛, 焙烧时间 2 小时, 使其水含量低于 1 重量%, 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛, 其晶胞常数为 2.461 nm 。然后, 直接将晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行, 工艺条件为: SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.25: 1, 分子筛的进料量为 800 kg/小时 , 反应温度为 490°C 。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中, 二次交换罐中预先加有 20 m^3 的脱阳离子水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg (干基重), 搅拌均匀。随后, 缓慢加入浓度为 7 重量%的硫酸溶液 0.9 m^3 , 并升温至 93°C , 搅拌 80 分钟; 然后, 加入 70 kg 柠檬酸和 50 kg 酒石酸, 93°C 下继续搅拌 70 分钟之后, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到改性 Y 型分子筛产品, 记为 SZ-2。

表 1 给出了 SZ-2 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径(孔径为 $8\text{-}100\text{ nm}$) 的二级孔占总二级孔 ($2\text{-}100\text{ nm}$) 的百分数、总二级孔体积。

将 SZ-2 在裸露状态经 800°C , 100%水蒸气气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 SZ-2 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2。

将 1476 g 氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 7344 g 脱阳离子水中, 在搅拌下加入 185 ml 化学纯的盐酸(含 36 重量% HCl), 然后于 70°C 老化 1 小时。随后, 加入六水氯化镁(北京双环试剂厂生产, 分析纯) 水溶液 1080 g (其中六水氯化镁 617 g), 打浆, 得到

含添加剂的氧化铝的浆液。

取 4284 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 3753 克脱阳离子水中,搅拌下加入 6908 克固含量为 76 重量%的高岭土,打浆 60 分钟,得到高岭土浆液。将 4423 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入
5 到 22037 克脱阳离子水中,在搅拌状态下加入 482ml 盐酸(化学纯,浓度 36 重量%),老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液,打浆;再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液,打浆;然后加入 SZ-2 分子筛 4950 克(干基),打浆。然后,再进行喷雾干燥和洗涤处理(同实施例 1),烘干得到催化剂 SC-2。

10 实施例 3

将 2000 kg(干基重)骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石(氧化钠含量 13.5 重%,中石化催化剂齐鲁分公司出品)加入到装有 20m^3 脱阳离子水的一次交换罐中于 95°C 下搅拌均匀。然后,再加入 570 L RECl_3 溶液(RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L),继续搅拌
15 分钟。过滤,洗涤,滤饼连续送入闪蒸干燥炉进行干燥,得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛,其氧化钠含量为 7.5 重量%,晶胞常数为 2.471 nm。然后,送入焙烧炉在焙烧温度 470°C ,含 70 体积%水蒸汽气氛下焙烧 5 小时;然后,分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥处理,其中焙烧温度 500°C ,焙烧气氛为干燥空气气氛,
20 焙烧时间 1.5 小时,使其水含量低于 1 重%,得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛,其晶胞常数为 2.458 nm。然后,将晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行,工艺条件为:
25 SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.45: 1,分子筛的进料量为 800kg/小时,反应温度为 400°C 。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中,二次交换罐中预先加有 20m^3 的脱阳离子水,加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg(干基重),搅拌均匀;随后,缓慢加入 5 重量%的硝酸 1.2m^3 ,并升温至 95°C ,继续搅拌 90 分钟;
30 钟;然后,加入 90 kg 柠檬酸和 40 kg 草酸, 93°C 下继续搅拌 70 分钟之后,过滤,洗涤,烘干,得到改性 Y 型分子筛产品,记为 SZ-3。

表 1 给出了 SZ-3 的组成,晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、

结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 SZ-3 在裸露状态经 800℃, 100%水蒸气气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 SZ-3 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算老化后的
5 相对结晶保留度, 结果见表 2。

取 1968 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 9792 克脱阳离子水中, 在搅拌下加入 246 ml 化学纯的盐酸(HCl 含量为 36 重量%), 在 70℃老化 1 小时。随后, 加入 588 ml 磷酸(北京化工厂生产, 浓度 85%, 分析纯), 打浆, 得到含添加剂的氧化铝的浆液。

10 取 5712 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 9405 克脱阳离子水中, 搅拌下加入 12684 克固含量为 76 重量%的高岭土, 打浆 60 分钟, 得到高岭土浆液。取 7866 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入 25458 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 852ml 化学纯的盐酸（浓度 36 重量%）, 老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液, 打浆; 再加入
15 所制备的含添加剂的氧化铝的浆液, 打浆; 然后加入 SZ-3 分子筛 5820 克（干基）、REY 分子筛[中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产, 稀土含量(以 RE_2O_3 计)18 重量%, 硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 4.6)]1863 克(干基)和 ZRP-5 分子筛(中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产, 稀土含量 0.5 重量%, 硅铝比 45) 1164 克（干基）, 打浆。然后, 进行
20 喷雾干燥和洗涤处理（同实施例 1）, 烘干, 得到催化剂, 记为 SC-3。

对比例 1

取 2000 克 NaY 分子筛（干基）加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀, 加入 1000 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 搅拌, 升温至 90-95℃保持 1 小时。然后过滤、洗涤, 滤饼于 120℃干燥之后进行水热改性处理, 水
25 热改性处理条件为: 温度 650℃, 100%水蒸汽下焙烧 5 小时。然后, 加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀, 加入 1000 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 搅拌, 升温至 90-95℃保持 1 小时。然后过滤、洗涤, 滤饼于 120℃干燥之后进行第二次水热改性处理, 水热改性处理条件为: 温度 650℃, 100%水蒸汽下焙烧 5 小时, 得到两次离子交换两次水热超稳的不含稀土
30 的水热超稳 Y 型分子筛, 记为 DZ1。

表 1 给出了 DZ-1 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总

二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-1 在裸露状态经 800℃，100%水蒸气气氛下老化 17 小时后，用 XRD 方法分析 DZ-1 老化前后的分子筛的结晶度，并计算老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

- 5 取 714.5 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 1565.5 克脱阳离子水中，开启搅拌，加入 2763 克固含量为 76 重量%的高岭土分散 60 分钟。取 2049 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入 8146 克脱阳离子水中，在搅拌状态下加入 210ml 浓度为 36%的盐酸。酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液，然后加入磨细的 DZ-1 分子筛 1500 克（干基），搅拌均匀后，进行喷雾干燥和洗涤处理，烘干得到催化剂，记为 DC-1。其中以干基计，所得到的 DC-1 催化剂中含有 DZ-1 分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 2

- 15 取 2000 克 NaY 分子筛（干基）加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀，加入 1000 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，搅拌，升温至 90-95℃保持 1 小时。然后过滤、洗涤，滤饼于 120℃干燥之后进行水热改性处理，水热改性处理条件为：温度 650℃、100%水蒸汽下焙烧 5 小时。然后，加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀，加入 200 ml 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（以 RE_2O_3 计的溶液浓度为 319 g/L）及 900 克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，20 搅拌，升温至 90-95℃保持 1 小时。然后过滤、洗涤，滤饼于 120℃干燥之后进行第二次水热改性处理，水热改性处理条件为：温度 650℃，100%水蒸汽下焙烧 5 小时，得到两次离子交换两次水热超稳的含稀土的水热超稳 Y 型分子筛，记为 DZ-2。

- 25 表 1 给出了 DZ-2 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-2 在裸露状态经 800℃、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后，用 XRD 方法分析 DZ-2 老化前后的分子筛的结晶度，并计算老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

- 30 将 DZ-2 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC-2（参照对比例 1 的制备方法）。其

中以干基计，所得到的 DC-2 催化剂中含有 DZ-2 分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 3

取 2000 千克 NaY 分子筛（干基）加入到 20m^3 水中搅拌使其混合均匀，加入 650L 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（以 RE_2O_3 计的溶液浓度为 319 g/L），搅拌，升温至 90-95℃ 保持 1 小时。然后过滤、洗涤，滤饼连续送入闪蒸及焙烧炉进行焙烧干燥处理，控制焙烧温度 500℃，焙烧气氛为干燥空气气氛，焙烧时间 2 小时，使其水含量低于 1 重%。然后，将干燥后分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行，工艺条件为： SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.4: 1，分子筛的进料量为 800kg/小时，反应温度为 580℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中，二次交换罐中预先加有 20m^3 的水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg（干基重），搅拌均匀。随后，缓慢加入 5 重量%的硝酸 1.2m^3 ，并升温至 95℃，继续搅拌 90 分钟；然后，加入 90 kg 柠檬酸和 40 kg 草酸，93℃ 下继续搅拌 70 分钟之后，过滤，洗涤，烘干，得到含稀土的超稳 Y 型分子筛，记为 DZ-3。

表 1 给出了 DZ-3 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-3 在裸露状态经 800℃，100% 水蒸气气氛下老化 17 小时后，用 XRD 方法分析 DZ-3 老化前后的分子筛的结晶度，并计算老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

将 DZ-3 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC-3（参照对比例 1 的制备方法）。其中以干基计，所得到的 DC-3 催化剂中含有 DZ-3 分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

对比例 4

将 2000 kg(干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石加入到装有 20m^3 脱阳离子水的一次交换罐中于 95℃ 下搅拌均匀。然后，再加入 570

L RECl_3 溶液 (RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L), 继续搅拌 60 分钟。过滤, 洗涤, 滤饼连续送入闪蒸干燥炉进行干燥, 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛, 其氧化钠含量为 7.5 重量%, 晶胞常数为 2.471nm。然后, 送入焙烧炉进行水热改
5 性, 水热改性条件为: 焙烧温度 650℃, 含 100 体积%水蒸汽气氛下焙烧 5 小时; 然后, 分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥处理, 其中焙烧温度 500℃, 焙烧气氛为干燥空气气氛, 焙烧时间 1.5 小时, 使其水含量低于 1 重%。然后, 将晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反
10 应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行, 工艺条件为: SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.45: 1, 分子筛的进料量为 800 kg/小时, 反应温度为 400℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中, 二次交换罐中预先加有 20 m^3 的脱阳离子水, 加入二次
15 交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg (干基重), 搅拌均匀。随后, 缓慢加入 5 重量%的硝酸 1.2 m^3 , 并升温至 95℃, 继续搅拌 90 分钟; 然后, 加入 90 kg 柠檬酸和 40 kg 草酸, 93℃下继续搅拌 70 分钟之后, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到含稀土的超稳 Y 型分子筛, 记为 DZ-4。

表 1 给出了 DZ-4 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、
20 结构崩塌温度、比表面积及较大孔径 (孔径为 80~100nm) 的二级孔占总二级孔 (2~100nm) 的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-4 在裸露状态经 800℃, 100%水蒸汽气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 DZ-4 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2。

25 取 1968 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 9792 克脱阳离子水中, 在搅拌下加入 246 ml 化学纯的盐酸(HCl 含量为 36 重量%), 在 70℃老化 1 小时。随后, 加入 588 ml 磷酸(北京化工厂生产, 浓度 85%, 分析纯), 打浆, 得到含添加剂的氧化铝的浆液。

取 5712 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 9405 克脱阳离子
30 水中, 搅拌下加入 12684 克固含量为 76 重量%的高岭土, 打浆 60 分钟, 得到高岭土浆液。取 7866 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入 25458 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 852ml 化学纯的盐酸 (浓度

36 重量%)。老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液,打浆;再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液,打浆;然后加入 DZ-4 分子筛 5820 克(干基)、REY 分子筛[中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产,稀土含量(以 RE_2O_3 计)18 重量%,硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 4.6)]1863 克(干基)和 ZRP-5 分子筛(中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产,稀土含量 0.5 重量%,硅铝比 45)1164 克(干基),打浆。然后,进行喷雾干燥和洗涤处理(同实施例 1),烘干,得到催化剂,记为 DC-4。

对比例 5

10 取 8000 克 NaY 分子筛(以干基计)加入到 80 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀,加入 2400ml 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(稀土溶液浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L),搅拌,升温至 90~95℃保持 1 小时。然后过滤、洗涤,滤饼于 120℃干燥,得到晶胞常数为 2.471nm、氧化钠含量 7.0 重量%、以 RE_2O_3 计稀土含量 8.8 重量%的 Y 型分子筛。然后,在 15 温度 390℃,含 50 体积%水蒸汽和 50 体积%空气的气氛下焙烧 6 小时,得到晶胞常数为 2.455nm 的 Y 型分子筛;之后,进行干燥处理,使其水含量低于 1 重量%。然后,按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺,其中按照 SiCl_4 : Y 型分子筛(干基计)为 0.5: 1 的重量比,通入经加热汽化的 SiCl_4 20 气体,在温度为 400℃的条件下,反应 2 小时。然后,用 80 升脱阳离子水洗涤,然后过滤,得到改性 Y 型分子筛,记为 DZ-5,其物化性质列于表 1 中。

将 DZ-5 在裸露状态经 800℃、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后,用 XRD 方法分析 DZ-5 老化前后的分子筛的相对结晶度,并计算老化 25 后的相对结晶保留度,结果见表 2。

取 1572 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 7818 克脱阳离子水中,在搅拌状态下加入 195 ml 化学纯的盐酸(含 36 重量% HCl),于 70℃老化 1 小时。随后,加入 165 ml 磷酸(北京化工厂生产,浓度 85%,分析纯)和六水氯化镁(北京四环试剂厂生产,分析纯)水溶液 30 390 克(其中六水氯化镁 204 克),打浆,得到含添加剂的氧化铝的浆液。

取 4998 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 10950 克脱阳离子

水中，然后在搅拌下加入 5853 克固含量为 76 重量%的高岭土，打浆 60 分钟，得到高岭土浆液。将 2361 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 9381 克脱阳离子水中，打浆，然后在搅拌下向其中加入 231ml 化学纯盐酸(含 36 重量%HCl)。老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液，再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液，打浆；然后加入 DZ-5 分子筛 2600 克（干基）和 REY 分子筛[中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产，稀土含量（以 RE_2O_3 计）18 重量%，硅铝比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 4.6）]400 克（干基），打浆。然后，在干燥气体入口温度 650℃，尾气温度 180℃下进行喷雾干燥，用去离子水洗涤，烘干得到催化剂，记为 DC-5。

对比例 6

按照实施例 2 的方法制备催化剂 DC-6，不同的是用对比例 3 制备的分子筛 DZ-3 代替其中的分子筛 SZ-2。

实施例 1-3 和对比例 1-6 制备的催化裂化催化剂的主要性质列于表 3 中。此外，对实施例 1-3 以及对比例 1-6 制备的催化裂化催化剂进行轻油微反活性评价。

轻油微反活性评价：

采用 RIPP 92-90 的标准方法（参见《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 9 月第一版，第 263-268 页）评价各催化剂的轻油微反活性，催化剂装量为 5.0g，反应温度为 460℃，原料油为馏程 235-337℃的大港轻柴油。产物组成由气相色谱分析，根据产物组成计算出轻油微反活性，结果在表 3 中。

轻油微反活性 (MA) = (产物中低于 216℃的汽油产量 + 气体产量 + 焦炭产量) / 进料总量 × 100 %

实施例 4-6

对实施例 1-3 制备的催化裂化催化剂进行催化裂化性能评价，结果列于表 5。

重油裂化性能评价：

催化剂先在 800℃，100 % 水蒸汽气氛下老化 17 小时，然后在 ACE（固定流化床）装置上评价，原料油为武混三-2007（性质见表 4），裂化气和产品油分别收集并由气相色谱分析。催化剂装量为 9g，反应温度为 500℃，重时空速为 16 h^{-1} ，剂油重量比见表 5。

其中，转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

轻质油收率 = 汽油收率 + 柴油收率

液体收率 = 液化气 + 汽油 + 柴油

焦炭选择性 = 焦炭产率 / 转化率

5 对比例 7-12

按照上述实施例 4-6 的方法分别评价对比例 1-6 制备的催化裂化催化剂的催化裂化性能，结果列于表 5。

表 1 改性 Y 型分子筛的性质

实施例编号	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4	对 比 例 5
分子筛编号	SZ-1	SZ-2	SZ-3	DZ-1	DZ-2	DZ-3	DZ-4	DZ-5
RE ₂ O ₃ 含量/重量%	5.7	8.6	6.4	0	2.7	6.2	6.0	5.7
Na ₂ O 含量/重量%	0.26	0.29	0.22	1.3	1.5	0.79	0.18	0.51
总 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	10.84	8.22	9.98	4.94	4.85	10.67	11.12	9.74
骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	11.95	8.79	10.87	10.39	7.83	11.39	12.56	11.95
表面 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比/ 骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
骨架铝/总铝×100	90.7	93.5	91.8	47.59	61.99	93.65	88.5	81.5
非骨架铝/总铝×100	9.3	6.5	8.2	52.41	38.01	6.35	11.5	18.5
晶胞常数/ nm	2.443	2.45	2.445	2.446	2.453	2.444	2.442	2.443
结晶度/%	71.5	72.3	75.8	60.1	59.5	58.3	56.8	63.2
结构崩塌温度/℃	1081	1064	1075	1038	1020	1047	1051	1072
比表面积/(m ² /g)	648	669	654	615	598	645	625	635
总孔体积/(mL/g)	0.415	0.398	0.387	0.349	0.322	0.329	0.366	0.355
微孔体积/(mL/g)	0.259	0.280	0.275	0.255	0.249	0.309	0.247	0.281
二级孔孔体积/(mL/g)	0.156	0.118	0.112	0.094	0.073	0.020	0.119	0.074
二级孔 2.0-100 nm 孔体 积占总孔体积百分比 /%	37.59	29.65	28.94	26.93	22.67	6.08	32.51	20.85
二级孔 8.0-100 nm 孔体 积占总二级孔（2.0-100 nm）孔体积百分比/%	75.21	68.15	59.81	18.35	16.24	1.15	65.92	15.82
B 酸/L 酸（总酸量比）	3.58	4.55	4.02	0.75	2.15	3.79	3.05	2.72

由表 1 可见, 本发明提供的高稳定性的改性 Y 型分子筛, 氧化钠含量低, 分子筛的硅铝比较高时的非骨架铝含量较少, 分子筛中 2.0-100 nm 二级孔孔体积占总孔体积百分比较高, 并且, B 酸/L 酸 (总的 B 酸酸量与 L 酸酸量之比) 较高, 结晶度高尤其是在分子筛晶胞常数较小稀土含量较高时的结晶度值较高, 晶格崩塌温度高, 具有高的热稳定性。

表 2 改性 Y 型分子筛的老化测试

实施例 编号	分子筛 编号	分子筛新鲜样品 相对结晶度 (%)	分子筛老化后样 品相对结晶度 (%) (800℃/老 化 17 小时)	相对结晶 保留度/%
实施例 1	SZ-1	71.5	41.84	58.52
实施例 2	SZ-2	72.3	38.07	52.65
实施例 3	SZ-3	75.8	45.02	59.39
对比例 1	DZ-1	60.1	4.30	7.15
对比例 2	DZ-2	59.5	5.90	9.92
对比例 3	DZ-3	58.3	21.25	36.45
对比例 4	DZ-4	56.8	20.31	35.75
对比例 5	DZ-5	63.2	27.94	44.21

由表 2 可知, 本发明提供的改性 Y 型分子筛, 在裸露状态下经过 800℃, 17 小时的苛刻条件老化后, 具有较高的相对结晶保留度, 表明本发明提供的改性 Y 型分子筛具有更高的水热稳定性。

表 3 催化裂化催化剂的性质

实施例编号	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4	对 比 例 5	对 比 例 6
催化剂编号	SC-1	SC-2	SC-3	DC-1	DC-2	DC-3	DC-4	DC-5	DC-6
分子筛编号	SZ-1	SZ-2	SZ-3	DZ-1	DZ-2	DZ-3	DZ-4	DZ-5	DZ-3
Al ₂ O ₃ 含量/重量%	47.5	47.9	48.4	49.5	51.8	50.5	48.9	49.8	48.5
Na ₂ O 含量/重量%	0.02	0.03	0.04	0.14	0.16	0.18	0.06	0.15	0.18
灼烧减量/重量%	11.3	11.2	11.5	11.5	11.9	11.4	11.6	11.8	11.3
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.47	0.45	0.44	0.36	0.36	0.38	0.41	0.38	0.39
比 表 面 积 (m ² ·g ⁻¹)	283	285	291	264	271	287	278	275	286
磨损指数/(%·h ⁻¹)	1.0	1.0	1.1	1.2	1.5	1.3	1.2	1.0	1.0
表 观 松 密 度 (g·mL ⁻¹)	0.71	0.72	0.73	0.73	0.73	0.72	0.72	0.74	0.72
微反活性(800℃, 4h)/%	86	89	85	41	52	81	82	81	82
筛分分布/重量%									
0-20μm	3.5	3.2	3.4	3.3	3.3	2.9	3.1	2.8	3.0
0-40μm	17.5	17.6	16.5	18.7	18.7	16.5	17.8	17.3	17.3
0-149μm	91.8	92.1	91.7	92.4	92.4	91.5	91.5	92.3	91.9
平均颗粒直径(微米)	71.5	72.8	70.5	69.7	69.7	72.9	70.3	71.4	72.6

表 4 ACE 评价原料油的性质

名称	武混三-2007
密度(20℃)/(g.cm ⁻³)	0.9104
粘度(80℃)/(mm ² /s)	19.24
粘度(100℃)/(mm ² /s)	11.23
凝点/℃	40
残炭值/重量%	3.11
饱和烃/重量%	62.3
芳烃/重量%	22.7
胶质/重量%	14.4
沥青质/重量%	0.6
元素质量分数/%	
C	86.9
H	12.63
S	0.61
N	0.2
馏程(D1160)/℃	
初馏点	267
5%	318
10%	339
30%	407
50%	451
70%	494
81.5%	540

表 5 催化裂化催化剂的催化裂化性能

实施例编号	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	对 比 例 7	对 比 例 8	对 比 例 9	对 比 例 10	对 比 例 11	对 比 例 12
催化剂编号	SC-1	SC-2	SC-3	DC-1	DC-2	DC-3	DC-4	DC-5	DC-6
分子筛编号	SZ-1	SZ-2	SZ-3	DZ-1	DZ-2	DZ-3	DZ-4	DZ-5	DZ-3
剂油比（重量比）	4	4	4	9	8	5	5	4	5
产品分布/重量%									
干气	1.04	0.98	1.01	1.55	1.48	1.47	1.22	1.31	1.45
液化气	15.41	15.81	16.09	16.86	15.33	16.31	16.75	16.67	16.32
焦炭	3.51	3.65	3.7	8.33	7.61	6.19	4.45	4.51	6.01
汽油	56.75	56.97	57.09	38.55	43.91	51.19	53.82	53.58	51.45
柴油	16.98	16.65	16.13	20.17	19.25	16.67	16.63	16.82	16.83
重油	6.31	5.94	5.98	14.54	12.42	8.17	7.13	7.11	7.94
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率/重量%	76.71	77.41	77.89	65.29	68.33	75.16	76.24	76.07	75.23
焦炭选择性/重量%	4.58	4.72	4.75	12.76	11.14	8.24	5.84	5.93	7.99
轻质油收率/重量%	73.73	73.62	73.22	58.72	63.16	67.86	70.45	70.4	68.28
总液收/重量%	89.14	89.43	89.31	75.58	78.49	84.17	87.2	87.07	84.6

由表 5 可见，本发明制得的催化裂化催化剂具有较高的转化率、较高的轻质油收率和总液体收率，具有优异的焦炭选择性。可见本发
 5 明提供的改性 Y 型分子筛具有很高的水热稳定性，具有明显更低的焦炭选择性，具有明显更高的液收，轻质油收率明显更高，汽油收率提高，重油转化活性更高。

以下实施例 1P-9P 为根据本发明的含有含稀土和磷的改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂的实施例。

10 实施例 1P

将 2000 kg(干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石(氧化钠含量 13.5 重%，中石化催化剂齐鲁分公司出品)加入到装有 20 m^3 水的一次交换罐中于 25°C 下搅拌均匀。然后，再加入 600 L RECl_3 溶液(RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319 g/L)，继续搅拌 60 分钟。然后
 15 过滤，洗涤，滤饼连续送入闪蒸干燥炉进行干燥；得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛，其氧化钠含量为 7.0 重量%，晶胞常数为 2.471 nm。然后，送入焙烧炉进行改性：控制物料气氛温

度 390℃, 50%水蒸汽(气氛中含有 50 体积%水蒸汽)下焙烧 6 小时; 然后, 分子筛物料引入焙烧炉进行焙烧干燥处理, 控制物料气氛温度 500℃, 干燥空气气氛(水蒸汽含量低于 1 体积%), 焙烧 2.5 小时, 使其水含量低于 1 重量%; 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛, 其晶胞
5 常数为 2.455 nm。然后, 直接将所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行, 工艺条件为: SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.5: 1, 分子筛的进料量为 800 kg/小时, 反应
10 温度为 400℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中, 二次交换罐中预先加有 20 m³ 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg(干基重), 搅拌均匀。随后, 加入浓度为 10 重量%的盐酸 0.6 m³, 并升温至 90℃, 继续搅拌 60 分钟; 然后, 加入 140 kg 柠檬酸, 90℃下继续搅拌 60 分钟之后, 过滤, 洗涤。然后,
15 将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的交换液中, 分子筛的加入量为: 磷(以 P_2O_5 计)与分子筛的重量比为 0.04, 并且, 水与分子筛的重量比为 2.5。在 50℃的条件下交换反应 60 分钟, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到富含二级孔的含稀土和磷的改性 Y 型分子筛, 记为 SZ-1P。

表 1P 给出了 SZ-1P 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、
20 结构崩塌温度、比表面积及较大孔径(孔径为 8-100 nm)的二级孔占总二级孔(2-100 nm)的百分数、总二级孔体积。

将 SZ-1P 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 SZ-1P 老化前后的分子筛的相对结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2P。

25 取 1048 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 5212 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 130 ml 化学纯的盐酸(含 36 重量% HCl), 于 70℃老化 1 小时。随后, 加入 110 ml 磷酸(北京化工厂生产, 浓度 85%, 分析纯)和六水氯化镁(北京四环试剂厂生产, 分析纯)水溶液 260 克(其中六水氯化镁 136 克), 打浆, 得到含添加剂的氧化铝的浆
30 液。

取 3332 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 7300 克脱阳离子水中, 然后在搅拌下加入 5395 克固含量为 76 重量%的高岭土, 打浆

60 分钟，得到高岭土浆液。将 1574 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 6254 克脱阳离子水中，打浆，然后在搅拌下向其中加入 154ml 化学纯盐酸(含 36 重量%HCl)。老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液，再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液，打浆；然后加入 SZ-1P 分子筛 2400 克（干基）和 REY 分子筛[中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产，稀土含量（以 RE_2O_3 计）18 重量%，硅铝比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 4.6）]400 克（干基），打浆。然后，在入口温度 650℃，尾气温度 180℃ 下进行喷雾干燥，用去离子水洗涤，烘干得到催化剂，记为 SC-1P。

10 实施例 2P

将 2000 kg(干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石(氧化钠含量 13.5 重%，中石化催化剂齐鲁分公司出品) 加入到装有 20m³ 脱阳离子水的一次交换罐中，于 90℃ 下，搅拌均匀。然后，再加入 800 L RECl_3 溶液（ RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L），进行搅拌 60 分钟。过滤，洗涤，滤饼送入闪蒸干燥炉进行干燥，得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛，其氧化钠含量为 5.5 重量%，晶胞常数为 2.471 nm。然后，送入焙烧炉，在温度（气氛温度）450℃、80%水蒸汽气氛下焙烧 5.5 小时；然后，分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥处理，控制焙烧温度 500℃，气氛为干燥空气气氛，焙烧时间 2 小时，使其水含量低于 1 重%，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛，其晶胞常数为 2.461 nm。然后，直接将晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行，工艺条件为：
25 SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.25: 1, 分子筛的进料量为 800 kg/小时，反应温度为 490℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中，二次交换罐中预先加有 20 m³ 的脱阳离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg（干基重），搅拌均匀。随后，加入浓度为 7 重量%的硫酸溶液 0.9 m³，并升温至 93℃，然后搅拌 80 分钟；然后，加入 70 kg 柠檬酸和 50 kg 酒石酸，93℃ 下继续搅拌 70 分钟之后，过滤，洗涤。然后，将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸氢二铵的交换液中，分子筛的加入量为：磷（以 P_2O_5 计）与分子筛

的重量比为 0.03, 并且, 水与分子筛的重量比为 3.0。在 60℃ 的条件下交换反应 50 分钟, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到富含二级孔的含稀土和磷改性的超稳 Y 型分子筛, 记为 SZ-2P。

表 1P 给出了 SZ-2P 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、
5 结构崩塌温度、比表面积及较大孔径 (孔径为 8-100 nm) 的二级孔占总二级孔 (2-100 nm) 的百分数、总二级孔体积。

将 SZ-2P 在裸露状态经 800℃、常压、100% 水蒸气气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 SZ-2P 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2P。

10 将 984 克氧化铝含量为 61 重量% 的拟薄水铝石加入到 4896 克脱阳离子水中, 在搅拌下加入 123ml 化学纯的盐酸 (含 36 重量% HCl), 然后于 70℃ 老化 1 小时。随后, 加入六水氯化镁 (北京双环试剂厂生产, 分析纯) 水溶液 720 克 (其中六水氯化镁 411 克), 打浆, 得到含添加剂的氧化铝的浆液。

15 取 2856 克氧化铝含量为 21 重量% 的铝溶胶加入 2502 克脱阳离子水中, 搅拌下加入 5263 克固含量为 76 重量% 的高岭土, 打浆 60 分钟, 得到高岭土浆液。将 2949 克氧化铝含量为 61 重量% 的拟薄水铝石加入到 14691 克脱阳离子水中, 在搅拌状态下加入 321ml 盐酸 (化学纯, 浓度 36 重量%)。老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液, 打浆; 再
20 加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液, 打浆; 然后加入 SZ-2P 分子筛 3000 克 (干基), 打浆。然后, 进行喷雾干燥和洗涤处理 (同实施例 1P), 烘干得到催化剂, 记为 SC-2P。

实施例 3P

将 2000 kg (干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 沸石 (氧化钠含量 13.5 重%, 中石化催化剂齐鲁分公司出品) 加入到装有 20m³ 脱阳离子水的一次交换罐中于 95℃ 下搅拌均匀。然后, 再加入 570 L RECl_3 溶液 (RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L), 搅拌 60 分钟。
过滤, 洗涤, 滤饼连续送入闪蒸干燥炉进行干燥, 得到氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛, 其氧化钠含量为 7.5 重量%,
30 晶胞常数为 2.471 nm。然后, 送入焙烧炉进行水热改性, 水热改性条件: 焙烧温度 470℃, 含 70 体积% 水蒸汽气氛下焙烧 5 小时; 然后, 分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥处理, 控制焙烧温度 500℃, 焙烧

气氛为干燥空气气氛，焙烧时间 1.5 小时，使其水含量低于 1 重%，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛，其晶胞常数为 2.458 nm。然后，将晶胞常数降低的 Y 型分子筛物料送入连续化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行，工艺条件为：SiCl₄: Y 型分子筛的重量比 = 0.45: 1，分子筛的进料量为 800kg/小时，反应温度为 400℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中，二次交换罐中预先加有 20 m³ 的脱阳离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg (干基重)，搅拌均匀。随后，缓慢加入硝酸浓度为 5 重量%的硝酸溶液 1.2 m³，并升温至 95℃，搅拌 90 分钟；然后，加入 90 kg 柠檬酸和 40 kg 草酸，93℃下搅拌 70 分钟之后，过滤，洗涤。将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的交换液中，分子筛的加入量为：磷（以 P₂O₅ 计）与分子筛的重量比为 0.015，并且，水与分子筛的重量比为 2.8。在 70℃的条件下交换反应 30 分钟，过滤，洗涤，烘干，得到富含二级孔的含稀土和磷改性的超稳 Y 型分子筛，记为 SZ-3P。

表 1 给出了 SZ-3P 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 80-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 SZ-3P 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后，用 XRD 方法分析 SZ-3P 老化前后的分子筛的结晶度，并计算老化后的相对结晶保留度，结果见表 2P。

取 1312 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入到 6528 克脱阳离子水中，在搅拌下加入 164 ml 化学纯的盐酸(HCl 含量为 36 重量%)，在 70℃老化 1 小时。随后，加入 392 ml 磷酸(北京化工厂生产，浓度 85%，分析纯)，打浆，得到含添加剂的氧化铝的浆液。

取 3808 克氧化铝含量为 21 重量%的铝溶胶加入 6088 克脱阳离子水中，搅拌下加入 9123 克固含量为 76 重量%的高岭土，打浆 60 分钟，得到高岭土浆液。取 5244 克氧化铝含量为 61 重量%的拟薄水铝石加入 16972 克脱阳离子水中，在搅拌状态下加入 568ml 化学纯的盐酸（浓度 36 重量%）。老化 60 分钟后加入所制备的高岭土浆液，打浆；再加入所制备的含添加剂的氧化铝的浆液，打浆；然后加入 SZ-3P 分子筛 4000

克（干基）、REY 分子筛（同实施例 1）539 克（干基）和 ZRP-5 分子筛（中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司生产，稀土含量 0.5 重量%，硅铝比 45）500 克（干基），打浆。然后，进行喷雾干燥和洗涤处理（同实施例 1P），烘干，得到催化剂，记为 SC-3P。

5 对比例 1P

参照对比例 1 制备了不含稀土的水热超稳 Y 型分子筛，记为 DZ-1P，和催化裂化催化剂，记为 DC-1P。其中，以干基计，所得到的 DC-1P 催化剂中含有 DZ-1P 分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

10 表 1P 给出了 DZ-1P 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-1P 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后，用 XRD 方法分析 DZ-1P 老化前后的分子筛的结晶度，并计算
15 老化后的相对结晶保留度，结果见表 2P。

对比例 2P

参照对比例 2 制备了含稀土的水热超稳 Y 型分子筛，记为 DZ-2P，和催化裂化催化剂，记为 DC-2P。其中以干基计，所得到的 DC-2P 催化剂中含有 DZ-2P 分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石
20 25 重量%，铝溶胶 3 重量%。

表 1P 给出了 DZ-2P 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100 nm）的二级孔占总二级孔（2-100 nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-2P 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气气氛下老化 17
25 小时后，用 XRD 方法分析 DZ-2P 老化前后的分子筛的结晶度，并计算老化后的相对结晶保留度，结果见表 2P。

对比例 3P

取 2000 千克 NaY 分子筛（干基）加入到 20m³ 水中搅拌使其混合均匀，加入 650L 的 RE(NO₃)₃ 溶液（319g/L），搅拌，升温至 90-95℃
30 保持 1 小时。然后过滤、洗涤，滤饼连续送入闪蒸及焙烧炉进行焙烧干燥处理，控制焙烧温度 500℃，焙烧气氛为干燥空气气氛，焙烧时间 2 小时，使其水含量低于 1 重%。然后，将干燥后分子筛物料送入连续

化气相超稳反应器中进行气相超稳反应。分子筛在连续化气相超稳反应器中的气相超稳反应工艺及其后续尾气吸收工艺按照 CN103787352A 专利公开的实施例 1 的方法进行, 工艺条件为: SiCl_4 : Y 型分子筛的重量比 = 0.4: 1, 分子筛的进料量为 800 kg/小时, 反应温度为 580℃。气相超稳反应后的分子筛物料经气固分离器分离后送入二次交换罐中, 二次交换罐中预先加有 20 m³ 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000 kg (干基重), 搅拌均匀。随后, 缓慢加入 5 重量%的硝酸 1.2 m³, 并升温至 95℃, 继续搅拌 90 分钟; 然后, 加入 90 kg 柠檬酸和 40 kg 草酸, 93℃下继续搅拌 70 分钟之后, 过滤, 洗涤。然后, 将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的交换液中, 分子筛的加入量为: 磷 (以 P_2O_5 计) 与分子筛的重量比为 0.015, 并且, 水与分子筛的重量比为 2.8。在 70℃的条件下交换反应 30 分钟, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到含稀土的超稳 Y 型分子筛, 记为 DZ-3P。

表 1P 给出了 DZ-3P 的组成, 晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、结构崩塌温度、比表面积及较大孔径 (孔径为 8-100 nm) 的二级孔占总二级孔 (2-100 nm) 的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-3P 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后, 用 XRD 方法分析 DZ-3P 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算老化后的相对结晶保留度, 结果见表 2P。

将 DZ-3P 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘合剂以及铝溶胶按常规的催化裂化催化剂的制备方法形成浆液、喷雾干燥制备成微球催化剂, 所制备的催化裂化催化剂记为 DC-3P (参照对比例 1 的制备方法)。其中以干基计, 所得到的 DC-3P 催化剂中含有 DZ-3P 分子筛 30 重量%, 高岭土 42 重量%, 拟薄水铝石 25 重量%, 铝溶胶 3 重量%。

对比例 4P

按照实施例 2P 的方法制备催化剂, 不同的是用对比例 3P 制备的分子筛 DZ-3P 代替其中的分子筛 SZ-2P, 得到催化剂 DC-4P。

实施例 4P-6P

对实施例 1P-3P 制备的催化剂进行轻油微反活性评价。分别将实施例 1P-3P 制备的催化剂 SC-1P、SC-2P 及 SC-3P 经 800℃, 100%水蒸气气氛下老化 4 小时或 17 小时后, 评价催化剂的轻油微反活性, 评价结果列于表 3P 中。

轻油微反活性评价方法:

采用 RIPP 92-90 的标准方法 (参见《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 9 月第一版, 第 263-268 页) 评价各催化剂的轻油微反活性, 催化剂装量为 5.0g, 反应温度为
5 460℃, 原料油为馏程 235-337℃的大港轻柴油。产物组成由气相色谱分析, 根据产物组成计算出轻油微反活性。

轻油微反活性 (MA) = (产物中低于 216℃的汽油产量 + 气体产量 + 焦炭产量) / 进料总量 × 100 %。

对比例 5P-8P

10 对对比例 1P-4P 制备的催化剂进行轻油微反活性评价。分别将 DC-1P、DC-2P、DC-3P 以及 DC-4P 催化剂经 800℃, 100%水蒸气气氛下老化 4 小时或 17 小时后, 评价其轻油微反活性。评价方法见实施例 4P-6P, 评价结果列于表 3P 中。

实施例 7P-9P

15 实施例 7P- 9P 说明实施例 1P-3P 制备的本发明催化裂化催化剂的催化裂化反应性能。

将 SC-1P、SC-2P 和 SC-3P 催化剂在 800℃、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后, 在小型固定流化床反应器 (ACE) 上评价其催化裂化反应性能, 裂化气和产品油分别收集并由气相色谱分析。催化剂装量为
20 9g, 反应温度为 500℃, 重时空速为 16h^{-1} , 剂油重量比见表 5P。ACE 实验的原料性质见表 4P, 评价结果见表 5P。

对比例 9P-12P

对比例 7P-9P 说明对比例 1P-4P 制备的催化裂化催化剂的催化裂化反应性能。

25 DC-1P、DC-2P、DC-3P 和 DC-4P 催化剂经 800℃、100%水蒸气气氛下老化 17 小时后, 在小型固定流化床反应器 (ACE) 上评价其催化裂化反应性能, 评价方法同实施例 7P-9P。ACE 实验的原料性质见表 4P, 评价结果见表 5P。

表 1P 改性 Y 型分子筛的性质

实施例编号	实施例 1P	实施例 2P	实施例 3P	对比例 1P	对比例 2P	对比例 3P
分子筛编号	SZ-1P	SZ-2P	SZ-3P	DZ-1P	DZ-2P	DZ-3P
RE ₂ O ₃ 含量/重量%	5.6	8.5	6.3	0	2.7	6.2
Na ₂ O 含量/重量%	0.09	0.14	0.12	1.3	1.5	0.79
P ₂ O ₅ 含量/重量%	3.55	2.89	1.38	0	0	1.38
总 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	10.84	8.22	9.98	4.94	4.85	10.67
骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	11.95	8.79	10.87	10.39	7.83	11.39
骨架铝/总铝×100	90.7	93.5	91.8	47.59	61.99	93.65
非骨架铝/总铝×100	9.3	6.5	8.2	52.41	38.01	6.35
晶胞常数/ nm	2.443	2.45	2.445	2.446	2.453	2.444
结晶度/%	70.4	71.8	75.4	60.1	59.5	58.1
结构崩塌温度/℃	1082	1065	1077	1038	1020	1047
比表面积/(m ² /g)	646	667	654	615	598	645
总孔体积/(mL/g)	0.413	0.395	0.384	0.349	0.322	0.329
微孔体积/(mL/g)	0.258	0.278	0.273	0.255	0.249	0.309
2.0-100 nm 二级孔孔体 积/(mL/g)	0.155	0.117	0.111	0.094	0.073	0.020
二级孔 2.0-100 nm 孔体 积占总孔体积百分比/%	37.53	29.62	28.90	26.93	22.67	6.08
二级孔 8.0-100 nm 孔体 积占总二级孔 (2.0-100 nm) 孔体积百分比/%	75.21	68.15	59.81	18.35	16.24	1.15
B 酸/L 酸 (总酸量比)	3.58	4.55	4.02	0.75	2.15	3.79

由表 1P 可见, 本发明提供的高稳定性的改性 Y 型分子筛, 同时具备以下优点: 氧化钠含量低, 分子筛的硅铝比较高时的非骨架铝含量较少, 分子筛中二级孔 2.0-100 nm 孔体积占总孔体积百分比较高, 并且, B 酸/L 酸 (总的 B 酸酸量与 L 酸酸量之比) 较高, 在分子筛晶胞常数较小稀土含量较高时测定的结晶度值较高, 具有高的热稳定性。

表 2P 改性 Y 型分子筛的老化测试

实施例 编号	分子筛 编号	分子筛新鲜样品 相对结晶度 (%)	分子筛老化后样 品相对结晶度 (%) (800℃/老 化 17 小时)	相对结晶 保留度/%
实施例 1P	SZ-1P	70.4	40.37	57.34
实施例 2P	SZ-2P	71.8	37.26	51.89
实施例 3P	SZ-3P	75.4	44.16	58.57
对比例 1P	DZ-1P	60.1	4.30	7.15
对比例 2P	DZ-2P	59.5	5.90	9.92
对比例 3P	DZ-3P	58.1	21.01	36.16

由表 2P 可知，本发明提供的改性 Y 型分子筛，在裸露状态下经过 800℃，17 小时的苛刻条件老化后，具有较高的相对结晶保留度，表明

5 本发明提供的改性 Y 型分子筛具有高的水热稳定性。

表 3P 催化裂化催化剂的微反活性

实施例 编号	催化剂编号	MA(初) (800℃/4h)	MA(平衡) (800℃/17h)	MA(平衡)/ MA(初)
实施例 4P	SC-1P	85	74	87.06
实施例 5P	SC-2P	87	72	82.76
实施例 6P	SC-3P	84	71	84.52
对比例 5P	DC-1P	41	18	43.90
对比例 6P	DC-2P	52	29	55.77
对比例 7P	DC-3P	80	59	73.75
对比例 8P	DC-4P	81	60	74.07

表 4P ACE 评价原料油的性质

名称	武混三 2007
密度(20℃)/(g.cm ⁻³)	0.9104
粘度(80℃)/(mm ² /s)	19.24
粘度(100℃)/(mm ² /s)	11.23
凝点/℃	40
残炭值/重量%	3.11
饱和烃/重量%	62.3
芳烃/重量%	22.7
胶质/重量%	14.4
沥青质/重量%	0.6
元素质量分数/%	
C	86.9
H	12.63
S	0.61
N	0.2
馏程(D1160)/℃	
初馏点	267
5%	318
10%	339
30%	407
50%	451
70%	494
81.5%	540

表 5P 催化裂化催化剂的催化裂化性能

实施例编号	实施例 7P	实施例 8P	实施例 9P	对比例 9P	对比例 10P	对比例 11P	对比例 12P
催化剂编号	SC-1P	SC-2P	SC-3P	DC-1P	DC-2P	DC-3P	DC-4P
分子筛编号	SZ-1P	SZ-2P	SZ-3P	DZ-1P	DZ-2P	DZ-3P	DZ-3P
剂油比（重量比）	4	4	4	9	8	5	5
产品分布/重量%							
干气	1.29	1.31	1.25	1.55	1.48	1.41	1.39
液化气	16.63	16.52	16.98	16.86	15.33	16.43	16.54
焦炭	3.25	3.49	3.42	8.33	7.61	5.94	5.75
汽油	54.97	55.91	54.16	38.55	43.91	51.81	52.05
柴油	16.77	16.46	16.94	20.17	19.25	16.46	16.43
重油	7.09	6.31	7.25	14.54	12.42	7.95	7.84
合计	100	100	100	100	100	100	100
转化率/重量%	76.14	77.23	75.81	65.29	68.33	75.59	75.73
焦炭选择性/ 重量%	4.27	4.52	4.51	12.76	11.14	7.86	7.59
轻质油收率/ 重量%	71.74	72.37	71.1	58.72	63.16	68.27	68.48
总液收/重量%	88.37	88.89	88.08	75.58	78.49	84.7	85.02

由表 3P 及表 5P 所列的结果可知，本发明提供的催化裂化催化剂具有很高的水热稳定性，具有明显更低的焦炭选择性，明显更高的液收，且轻质油收率明显更高，汽油收率提高，重油转化活性更高。

在上文的说明书中，已经参照特定的实施方式描述了本发明的构思。然而，本领域技术人员可以理解，在不脱离所附的权利要求中限定的本发明范围的情况下可以做出各种修改和变更。因此，说明书和附图应认为是说明性的，而不是限制性的，并且所有这类修改和变更应当涵盖在本发明的范围之内。

可以理解，本文为清楚起见以独立的多个实施方式的形式描述的某些特征也可以作为组合提供在单一的实施方式中。相反，为简要起见以单一实施方式的形式描述的多个不同特征也可以单独地或以任何子组合的形式提供。

权 利 要 求

1. 一种催化裂化催化剂，其特征在于，含有以干基计 10-50 重量 % 的含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计 2-40 重量 % 的含添加剂的氧化铝和以干基计 10-80 重量 % 的粘土，其中：以所述含添加剂的氧化铝的重量为基准，以干基计，所述含添加剂的氧化铝中含有 60-99.5 重量 % 的氧化铝和 0.5-40 重量 % 的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量 %，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量 %，氧化钠含量不超过约 1.0 重量 %，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

2. 根据权利要求 1 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 28-38%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 5-9.5 重量 %，骨架硅铝比以 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比计为约 7-14。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的所述的含稀土改性 Y 型分子筛总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 3.5-6。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 70-80%，并且在 800℃、常压、100% 水蒸气气氛下老化 17 小时后，该改性 Y 型分子筛的相对结晶保留度为约 38% 以上。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4.5-10 重量 %，磷含量以 P_2O_5 计为约 0.1-6 重量 %，氧化钠含量为约 0.05-0.3 重量 %，

晶胞常数为 2.442-2.451 nm，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 8.5-12.6。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 5.5-10 重量%，氧化钠含量为约 0.15-0.3 重量%，晶胞常数为 2.442-2.453 nm 且骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7.8-12.6。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的含稀土改性 Y 型分子筛中孔径为 8-100 nm 的二级孔的总孔体积/孔径为 2-100 nm 的二级孔的总孔体积的比例为约 40-80%。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的催化裂化催化剂，其特征在于，所述的催化剂包括以干基计约 25-40 重量%的所述含稀土改性 Y 型分子筛、以干基计约 2-20 重量%的所述含添加剂的氧化铝、以干基计约 5-30 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 30-50 重量%的粘土。

10. 一种催化裂化催化剂的制备方法，其特征在于，包括提供含稀土改性 Y 型分子筛，形成包括所述含稀土改性 Y 型分子筛、含添加剂的氧化铝、粘土和水的浆液，以及喷雾干燥的步骤，其中，以所述含添加剂的氧化铝的重量为基准，所述含添加剂的氧化铝中含有 60-99.5 重量%的氧化铝和 0.5-40 重量%的添加剂，所述添加剂选自含有碱土金属、镧系金属、硅、镓、硼和/或磷元素的化合物中的一种或多种；所述含稀土改性 Y 型分子筛的氧化稀土含量为约 4-12 重量%，磷含量以 P_2O_5 计为约 0-10 重量%，氧化钠含量不超过约 1.0 重量%，总孔体积为约 0.36-0.48 mL/g，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 20-40%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，晶格崩塌温度不低于约 1060℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的该改性 Y 型分子筛的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.5。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述提供含稀土改性 Y 型分子筛的步骤包括通过以下步骤制备所述的含稀土改性 Y 型分子筛：

(1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛；

(2) 将步骤(1)得到的 Y 型分子筛在约 350-520℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时, 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛;

(3) 按照 SiCl_4 : 以干基计的 Y 型分子筛为约 0.1-0.7: 1 的重量
5 比将步骤(2)得到的 Y 型分子筛与四氯化硅气体接触反应, 反应温度为约 200-650℃, 反应时间为约 10 分钟至约 5 小时, 得到气相超稳改性 Y 型分子筛;

(4) 将步骤(3)得到的改性 Y 型分子筛与酸溶液接触; 以及
任选地, (5) 将步骤(4)得到的经酸处理的改性 Y 型分子筛与
10 磷化合物接触进行磷改性处理。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472 nm, 氧化钠含量不超过约 9.0 重量%。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述
15 氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计为约 4.5-13 重量%, 氧化钠含量为约 4.5-9.5 重量%, 且晶胞常数为约 2.465-2.472 nm。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(1) 中 NaY 分子筛与稀土溶液的离子交换反应在如下条件下进行:
20 NaY 分子筛: 稀土盐: H_2O 重量比为约 1: 0.01-0.18: 5-20, 交换温度为约 15-95℃, 交换时间为约 30-120 分钟。

15. 根据权利要求 11-14 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述的稀土盐为氯化稀土和/或硝酸稀土, 所述的磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或多种。

25 16. 根据权利要求 11-15 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤(2)的焙烧温度为约 380-480℃, 焙烧气氛为约 40-80%水蒸汽气氛, 焙烧时间为约 5-6 小时。

17. 根据权利要求 11-16 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(2) 中得到的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛的晶胞常数为约
30 2.450-2.462 nm, 其水含量不超过约 1 重量%。

18. 根据权利要求 11-17 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤
(4) 中的与酸溶液接触包括先与中等强度以上的无机酸接触, 然后再

与有机酸接触，其中与中等强度以上的无机酸接触的条件为：中等强度以上的无机酸与分子筛的重量比为约 0.01-0.05: 1，水与分子筛的重量比为约 5-20: 1，接触时间为约 60-120 分钟，接触温度为约 90-98℃；与有机酸接触的条件为：有机酸与分子筛的重量比为约 0.02-0.10: 1，水与分子筛的重量比为约 5-20: 1，接触时间为约 60-120 分钟，接触温度为约 90-98℃。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述的有机酸选自草酸，丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸和水杨酸中的一种或多种；所述的中等强度以上的无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种。

20. 根据权利要求 11-19 中任一项所述的方法，其中，步骤（5）所述的磷改性处理的条件为：将步骤（4）得到的经酸处理的分子筛与含有磷化合物的交换液接触，在约 15-100℃的条件下交换反应约 10-100 分钟；其中，所述交换液与分子筛接触形成的混合物中，水与分子筛的重量比为约 2-5，磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的重量比为约 0.0005-0.10。

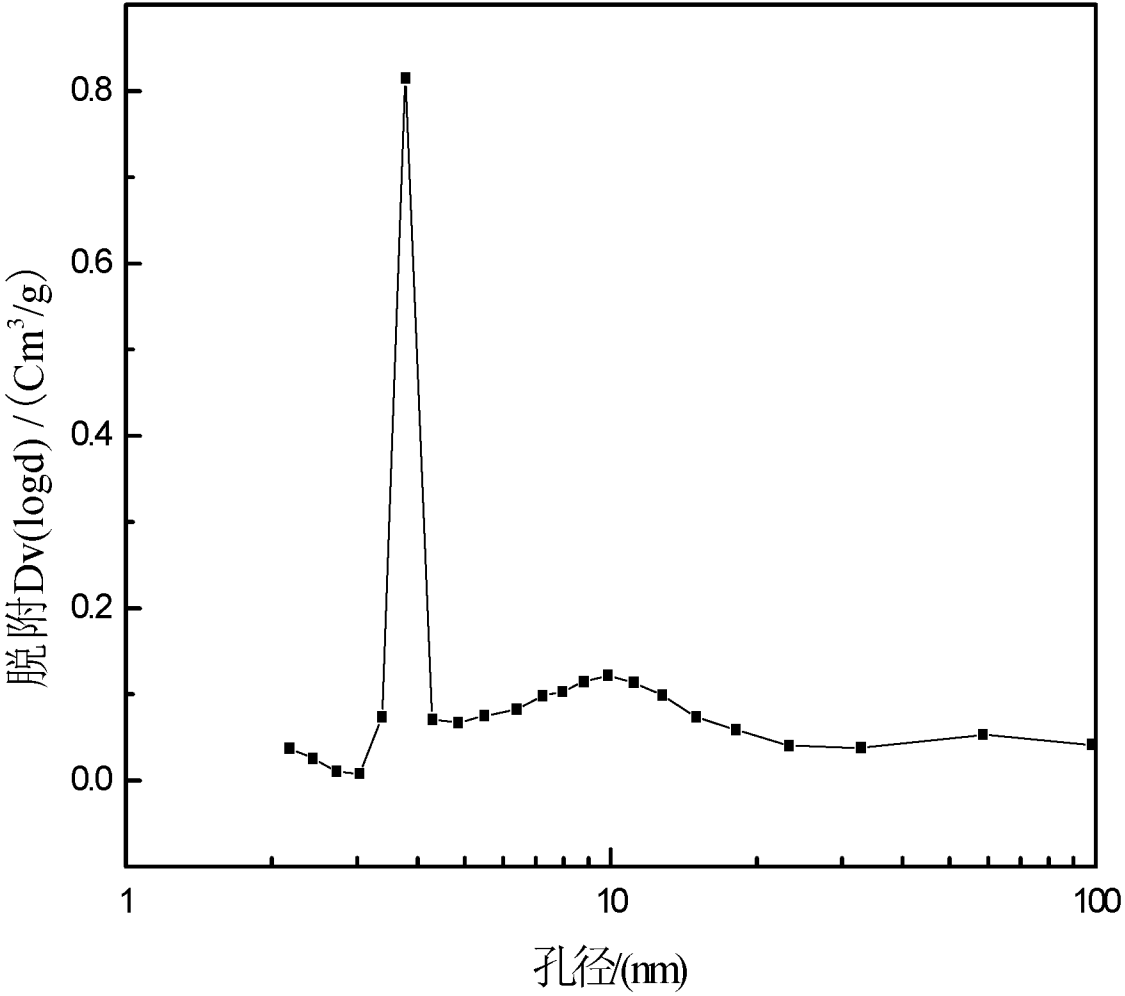


图 1 本发明分子筛双可几孔分布图

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/076430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08 (2006.01) i; B01J 35/10 (2006.01) i; C01B 39/24 (2006.01) i; C10G 11/04 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 29/-, B01J 35/-, C01B 39/-, C10G 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, GOOGLESCHOLAR: 裂化, Y, 分子筛, 沸石, 稀土, 超稳, 二级孔, 二次孔, 晶胞常数, crack+, zeolite, molecular sieve, rare earth, ultra-stable, secondary pore, unit cell constant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102020289 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 20 April 2011 (20.04.2011), description, paragraphs 15, 16 and 20	1-20
Y	CN 103449471 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED), 18 December 2013 (18.12.2013), description, paragraphs 11, 12, 17, 33, 46 and 47	1-20
Y	US 2013131419 A1 (BUCHANAN, J.S. et al.), 23 May 2013 (23.05.2013), description, paragraphs 12-16	1-20
Y	RU 2509605 C1 (GAZPROMNEFT OMSKIJ NPZ AOOT), 20 March 2014 (20.03.2014), the abstract	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 April 2018	Date of mailing of the international search report 21 May 2018
--	---

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer PAN, Hui Telephone No. 86-(010)-62084769
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/076430

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102020289 A	20 April 2011	CN 102020289 B	25 July 2012
CN 103449471 A	18 December 2013	EP 2860157 A1	15 April 2015
		CN 103449471 B	14 July 2017
		JP 6054520 B2	27 December 2016
		JP 2015523302 A	13 August 2015
		EP 2860157 B1	17 May 2017
		US 2015209767 A1	30 July 2015
		EP 2860157 A4	23 December 2015
		WO 2013177727 A1	05 December 2013
US 2013131419 A1	23 May 2013	None	
RU 2509605 C1	20 March 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/076430

A. 主题的分类 B01J 29/08(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; C01B 39/24(2006.01)i; C10G 11/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J 29/-, B01J 35/-, C01B 39/-, C10G11/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN, GOOGLESCHOLAR: 裂化, Y, 分子筛, 沸石, 稀土, 超稳, 二级孔, 二次孔, 晶胞常数, crack+, zeolite, molecular seive, rare earth, ultra-stable, secondary pore, unit cell constant																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102020289 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 说明书第15、16和20段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103449471 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 说明书第11、12、17、33、46和47段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2013131419 A1 (BUCHANAN JOHN SCOTT等) 2013年 5月 23日 (2013 - 05 - 23) 说明书第12-16段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>RU 2509605 C1 (GAZPROMNEFT OMSKIJ NPZ AOOT) 2014年 3月 20日 (2014 - 03 - 20) 摘要</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 102020289 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 说明书第15、16和20段	1-20	Y	CN 103449471 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 说明书第11、12、17、33、46和47段	1-20	Y	US 2013131419 A1 (BUCHANAN JOHN SCOTT等) 2013年 5月 23日 (2013 - 05 - 23) 说明书第12-16段	1-20	Y	RU 2509605 C1 (GAZPROMNEFT OMSKIJ NPZ AOOT) 2014年 3月 20日 (2014 - 03 - 20) 摘要	1-20
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 102020289 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 说明书第15、16和20段	1-20															
Y	CN 103449471 A (中国石油天然气股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 说明书第11、12、17、33、46和47段	1-20															
Y	US 2013131419 A1 (BUCHANAN JOHN SCOTT等) 2013年 5月 23日 (2013 - 05 - 23) 说明书第12-16段	1-20															
Y	RU 2509605 C1 (GAZPROMNEFT OMSKIJ NPZ AOOT) 2014年 3月 20日 (2014 - 03 - 20) 摘要	1-20															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件													
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期															
2018年 4月 26日		2018年 5月 21日															
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员															
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		潘慧 电话号码 86-(010)-62084769															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/076430

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102020289	A	2011年 4月 20日	CN	102020289	B	2012年 7月 25日
CN	103449471	A	2013年 12月 18日	EP	2860157	A1	2015年 4月 15日
				CN	103449471	B	2017年 7月 14日
				JP	6054520	B2	2016年 12月 27日
				JP	2015523302	A	2015年 8月 13日
				EP	2860157	B1	2017年 5月 17日
				US	2015209767	A1	2015年 7月 30日
				EP	2860157	A4	2015年 12月 23日
				WO	2013177727	A1	2013年 12月 5日
US	2013131419	A1	2013年 5月 23日	无			
RU	2509605	C1	2014年 3月 20日	无			