

改性 Y 型分子筛、包含它的催化裂化催化剂、及其制备和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求申请人于 2018 年 6 月 29 日向中国专利局提交的申请
5 号为 201810714296.1、名称为“一种多产异构 C4 的高稳定性改性 Y 型
分子筛及其制备方法”的专利申请的优先权，以及申请人 2018 年 6 月
29 日向中国专利局提交的申请号为 201810715238.0、名称为“一种催化
裂化催化剂”的专利申请的优先权，上述专利申请的内容经此引用全文
并入本文。

10

技术领域

本申请涉及分子筛和催化裂化的技术领域，更具体地涉及一种改
性 Y 型分子筛、包含它的催化裂化催化剂、它们的制备方法和应用。

背景技术

目前，工业上制取高硅 Y 型分子筛（也称 Y 型沸石）主要采用水
热法，该法将 NaY 分子筛进行多次稀土离子交换和多次高温焙烧，可
以制备出含稀土的高硅 Y 型分子筛，这也是制备高硅 Y 型分子筛最为
常规的方法。但是，水热法制备稀土高硅 Y 型分子筛存在以下不足：
20 由于过于苛刻的水热处理条件会破坏分子筛的结构，不能得到硅铝比
很高的 Y 型分子筛；骨架外铝的产生虽对提高分子筛的稳定性和形成
新的酸中心有益，但过多的骨架外铝降低了分子筛的选择性；另外，
分子筛中的许多脱铝空穴不能及时被骨架上迁移出的硅补上，往往造
成分子筛的晶格缺陷，分子筛的结晶保留度较低。而且由于常规 Y 型
25 分子筛中仅含有稀土、硅、铝等元素，其结构和性能调整局限于一定
范围内，往往造成产物组成稳定于一定范围内。因此，水热法制备出
的含稀土高硅 Y 型分子筛的热及水热稳定性较差，表现在其晶格崩塌
温度低，经水热老化后其结晶度保留率及比表面积保留率低，选择性
较差。

30 美国专利 US4584287 和 US4429053 中，将 NaY 分子筛先用稀土离
子交换而后进行水蒸气处理，所述方法由于稀土离子的屏蔽作用和支
撑使水蒸汽处理过程中分子筛的铝脱除比较困难，分子筛在水蒸汽处

理前的晶胞参数增大到 2.465-2.475 nm, 而处理后为 2.420-2.464 nm, 降低晶胞参数所需温度较高 (593-733℃)。

美国专利 US5340957 和 US5206194 提供的方法中, 原料 NaY 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 6.0, 其方法也是将 NaY 进行稀土交换后, 再进行水热处理, 同样存在前述美国专利 US4584287 和 US4429053 的缺点。

另外一种生产高硅 Y 型分子筛的方法是气相化学法, 气相化学法是 Beyer 和 Mankui 在 1980 年首先报道的制备高硅分子筛的另一种重要方法。气相化学法一般采用氮气保护下的 SiCl_4 与无水 NaY 分子筛在一定温度下进行反应。整个反应过程充分利用 SiCl_4 提供的外来 Si 源, 通过同晶取代一次完成脱铝和补硅反应。美国专利 US4273753、US4438178, 中国专利申请公开 CN1382525A, CN1194941A, CN1683244A 公开了利用 SiCl_4 气相化学脱铝制超稳 Y 型分子筛的方法。但是, 单纯的气相超稳分子筛几乎没有二级孔。

此外, 用常规 Y 分子筛制备的催化剂所产异构 C4 的量和汽油中异构烃的含量稳定于一定范围而很难提高。朱华元 (石油学报 (石油加工), 2001, 17 (6): 6-10) 等人研究了含镁改性分子筛对 FCC 催化剂性能的影响。该研究报导说含 Mg、Ca 分子筛的 FCC 催化剂的重油转化能力强、氢转移反应活性高、具有较高的异丁烷产物含量。但是, 采用该文献所公开方法制备的 Y 型分子筛的热和水热稳定性较差, 且一定条件下只能提高异丁烷的含量, 而不能有效提高汽油中的异构烃含量。

现有技术中的水热法或气相法制备的超稳分子筛的性能均不能很好地满足当前加工重质油及劣质油并提升汽油质量的需要。

上文描述的内容仅作为本申请的背景提供, 本文中未以任何方式承认上述内容在本申请的提交日前已经公开成为本领域的现有技术。

发明内容

本申请的目的是提供一种高稳定性的改性 Y 型分子筛、其制备方法和应用, 该分子筛适用于重质油催化裂化加工, 并且能够多产异构 C4 和提高汽油中异构烃含量。本申请的另一目的是提供一种包含所述改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂、及其制备方法和应用, 该催化剂的热及水热稳定性高, 能够提高汽油、异构 C4 和汽油中异构烃的

产率，且焦炭选择性好。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种改性 Y 型分子筛，以干基计并以所述改性 Y 型分子筛的重量为基准，该改性 Y 型分子筛的钙含量以氧化钙 CaO 计为约 0.3-4 重量%，稀土含量以氧化稀土 RE₂O₃ 计为约 2-7 重量%，钠含量以氧化钠 Na₂O 计不超过约 0.5 重量%，总孔体积为约 0.33-0.39 mL/g，其中孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 10-25%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 20%，晶格崩塌温度不低于约 1050℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃ 时测定的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 2.30。

另一方面，本申请提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和可溶性稀土盐的溶液接触进行离子交换反应，得到钠含量降低的含钙和稀土的 Y 型分子筛；

(2) 将步骤(1)得到的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 的温度、约 30-90 体积%的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，得到所述改性 Y 型分子筛。

再一方面，本申请提供了通过所述的改性 Y 型分子筛制备方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

再一方面，本申请提供了一种催化裂化催化剂，以所述催化裂化催化剂的重量为基准，含有以干基计约 10-50 重量%的根据本发明的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重量%的粘土。

又一方面，本申请提供了根据本发明的改性 Y 型分子筛在烃油催化裂化中的应用，包括将所述烃油与包含所述改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂接触。

本申请提供的改性 Y 型分子筛，具有较高的热和水热稳定性，可以用作催化裂化催化剂的活性组元，用于重油或劣质油转化；还可以

用于汽油吸附脱硫，以改善脱硫后汽油的辛烷值；也可用于润滑油异构降凝。所述改性 Y 型分子筛用在烃油催化裂化中时，具有较高的重油转化能力，较高的液化气收率、异构 C4 收率，和汽油收率，且所得汽油中异构烃含量更高，轻质油收率和总液收也较高，并具有较好的焦炭选择性。可用于多产具有较高异构烃含量的汽油同时多产 C4 异构烃。

以此分子筛为活性组元的根据本申请的催化裂化催化剂具有较高的水热稳定性，用于重油催化裂化时，较现有含 Y 型分子筛的催化裂化催化剂具有更高的重油转化活性和较低的焦炭选择性，能获得更高的汽油收率、轻质油收率、总液收和异构 C4 收率，且汽油中具有更多的异构烃。

具体实施方式

以下将通过具体的实施方式对本申请作出进一步的详细描述，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申请，但不以任何方式限制本发明。

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，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。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。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

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。

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
5 期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

在本申请中，术语“异构烃”是指链状异构烷烃和链状异构烯烃。异构烃含量提高有利于改善汽油品质，例如可以在降低芳烃和烯烃含量的情况下使汽油辛烷值不降低。

在本申请中，术语“异构 C4”是指具有 4 个碳原子的链状异构烷烃
10 和链状异构烯烃，例如异丁烷和异丁烯。

在本申请中，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。

在本申请中，术语“常压”表示压力为约 1 atm。

15 在本申请中，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。

在本申请中，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。

在本申请中，可溶性钙盐溶液也称钙盐溶液，可溶性稀土盐溶液
20 也称稀土盐溶液。所述的钙盐可以为各种可溶于溶剂如水中的钙盐，优选为氯化钙和/或硝酸钙。所述的稀土盐可以为各种可溶于溶剂如水中的稀土盐，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，优选地，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
25 以外的稀土中的至少一种。

在第一方面，本申请提供了一种改性 Y 型分子筛，其钙含量以氧化钙计为约 0.3-4 重量%，例如为约 0.5-3.5 重量%、约 0.9-3 重量%或约 0.9-4 重量%；稀土含量以氧化稀土计为约 2-7 重量%，优选为约 2.5-6.5 重量%，例如约 2.5-4.5%重量%；钠含量以氧化钠计为不超过约
30 0.5 重量%，可以为约 0.1-0.5 重量%，例如约 0.13-0.4 重量%，优选为约 0.15-0.5 重量%，例如约 0.2-0.5 重量%、约 0.3-0.5 重量%、0.20-0.45 重量%或 0.25-0.4 重量%。

在优选的实施方式中，本申请的改性 Y 型分子筛基本不含除钙和稀土之外的其他改性离子或元素，包括但不限于 P、Mg、Ga、Cr、Zn 和 Cu 等，例如除钙和稀土之外的其他改性离子或元素各自的含量（以氧化物计）小于所述改性 Y 型分子筛的干基重量的约 0.1 重量%，例如
5 小于约 0.05 重量%或小于约 0.01 重量%。

在本申请的改性 Y 型分子筛中，孔径（指直径）为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 10-25%，优选为约 15-23%，例如为约 15-21%或 17-21%。

在本申请的改性 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 20%，例如为约 10-20%或约 13-19%。
10

本申请的改性 Y 型分子筛为高硅 Y 型分子筛，其骨架硅铝比（以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计）为约 7.3-14.0，例如为约 8-12.6。

本申请的改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度（也称结构崩塌温度）不低于约 1050℃。优选地，该分子筛的晶格崩塌温度为约 1050-1080
15 ℃，例如为约 1050-1063℃或 1052-1065℃。

在本申请的改性 Y 型分子筛中，用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 2.30，优选为约 2.4-3.5、2.4-4.2 或 2.3-5.0。

本申请的改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，例如为
20 约 2.442-2.452 nm。

在优选的实施方式中，本申请的改性 Y 型分子筛的相对结晶度为不低于约 58%，例如为约 58-68%、约 59-63%、约 60-70%或约 60-66%。

本申请提供的改性 Y 型分子筛，在 800℃、常压、100 体积%水蒸汽气氛下老化 17 小时后的结晶保留度不低于约 35%，例如为约
25 36-45%、约 38-44%、约 35-48%或约 39-45%。

在优选的实施方式中，本申请的改性 Y 型分子筛的比表面积为约 620-670 m^2/g ，例如为约 630-660 m^2/g 。

本申请的改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.33-0.39 mL/g ，优选为约 0.35-0.39 mL/g ，例如为约 0.35-0.375 mL/g 。
30

在优选的实施方式中，本申请的改性 Y 型分子筛的微孔体积为约 0.25-0.35 mL/g ，例如为约 0.26-0.32 mL/g 或约 0.28-0.31 mL/g 。

在优选的实施方式中，本申请的改性 Y 型分子筛通过下文所述的

改性 Y 型分子筛制备方法制备得到。

本申请的改性 Y 型分子筛的热和水热稳定性高，异构烃选择性高，用于重油催化裂化时，较现有 Y 型分子筛具有更高的重油转化活性和较低焦炭选择性，能实现更高的汽油收率、异构 C4 收率，轻质油收率 5 和总液收，且所得汽油中具有更多的异构烃。

在第二方面，本申请提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和可溶性稀土盐的溶液接触进行离子交换反应，得到钠含量降低的含钙和稀土的 Y 型分子筛；

10 (2) 将步骤(1)得到的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 的温度、约 30-90 体积%的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；以及

(3) 按照 SiCl₄：以干基计的所述晶胞常数降低的 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，15 得到所述改性 Y 型分子筛。

在某些具体实施方式中，所述方法包括以下步骤：

(1) 将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和可溶性稀土盐的溶液接触进行离子交换反应，过滤、洗涤，得到钠含量降低的含钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛；20

(2) 将所述钠含量降低的含钙和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钠含量降低的含钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 的温度、含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛（也称约 25 30-90 体积%水蒸汽气氛或称约 30-90%水蒸汽）下焙烧约 4.5-7 小时；以及

(3) 将所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛样品与 SiCl₄ 气体在温度为约 200-650℃ 的条件下接触反应，其中 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，反应时间为约 10 分钟至约 5 小时，然后经洗涤、过滤，得到改性 Y 型分子筛。30

在某些具体实施方式中，步骤 (3) 中使用的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛的水含量不超过约 1 重量%。如果步骤 (2) 改性处理得到

的 Y 型分子筛中（焙烧得到的 Y 型分子筛样品中）水含量不超过约 1 重量%，可以直接用于与四氯化硅接触进行所述反应，如果步骤（2）焙烧得到的 Y 型分子筛中水含量超过 1 重量%，则对步骤（2）焙烧得到的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛进行干燥使其水含量低于约 1 重量%。

在本申请的改性 Y 型分子筛制备方法中，步骤（1）中所述的接触，可以是将 NaY 分子筛与可溶性钙盐溶液和可溶性稀土盐先后接触进行离子交换（例如先与稀土盐溶液接触，然后与钙盐溶液接触；或者先与钙盐溶液接触，然后与稀土盐溶液接触），也可以是将 NaY 分子筛与含有可溶性钙盐和可溶性稀土盐的溶液（本申请也称为可溶性钙盐和稀土盐的混合溶液）接触。所述可溶性钙盐和稀土盐的混合溶液可以通过将可溶性钙盐和可溶性稀土盐与溶剂例如水混合得到。

所述 NaY 分子筛，可以商购或者按照现有方法制备。在具体实施方式中，所述 NaY 分子筛的晶胞常数为约 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%，钠含量以氧化钠计为约 13.0-13.8 重量%。

在步骤（1）的离子交换反应中，交换温度优选为约 15-95℃，例如为约 65-95℃，交换时间优选为约 30-120 分钟，例如约 45-90 分钟，以重量计 NaY 分子筛（以干基计）：钙盐（以 CaO 计）：稀土盐（以 RE_2O_3 计）： H_2O 为约 1：0.009-0.28：0.005-0.09：5-15。所述的稀土盐为可溶性稀土盐，所述的钙盐为可溶性钙盐。

在一种优选实施方式中，在步骤（1）的离子交换反应中，按照 NaY 分子筛：钙盐：稀土盐： H_2O 为约 1：0.009-0.27：0.005-0.09：5-15 的重量比将 NaY 分子筛、钙盐、稀土盐和水形成混合物，在约 15-95℃、例如约 65-95℃搅拌，优选搅拌约 30-120 分钟进行钙离子和稀土离子与钠离子的交换。所述的水例如为脱阳离子水、去离子水或其混合物。其中，将 NaY 分子筛、钙盐、稀土盐和水形成混合物，可以是将 NaY 分子筛和水形成浆液，然后在所述的浆液中加入钙盐和/或钙盐水溶液、稀土盐和/或稀土盐水溶液。

在本申请方法的优选实施方式中，步骤（1）所述的洗涤，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。优选地，步骤（1）得到的钠含量降低的含钙和稀土的常规晶胞大小的

Y型分子筛的钙含量以CaO计为约0.3-10重量%，例如为约0.9-9重量、约0.4-6重量%、约1-5重量%、约2-4重量%、约0.3-4重量%、约3-6重量、约3.5-5.5重量%或约4-9重量%；稀土含量以 Re_2O_3 计为约2-8重量%、约2.1-7重量%、约3-7重量或约4-6重量%；钠含量以氧化钠计不超过约9重量%，例如为约5.0-8.5重量%或约5.5-7.5重量%，晶胞常数为约2.465-2.472 nm。

在本申请方法的优选实施方式中，步骤（2）所述的焙烧温度为约380-460℃，焙烧气氛为约40-80体积%的水蒸汽气氛，焙烧时间为约5-6小时。

10 在本申请方法的优选实施方式中，所述的水蒸汽气氛中含有约30-90体积%、优选约40-80体积%水蒸气，此外还可含有其它气体，例如空气、氮气或氦气中的一种或多种。

在本申请方法的优选实施方式中，步骤（2）中所述的晶胞常数降低的Y型分子筛，其晶胞常数为约2.450-2.462 nm。

15 在本申请方法的优选实施方式中，步骤（2）中还包括将焙烧得到的分子筛进行干燥，以使所述晶胞常数降低的Y型分子筛中的水含量优选不超过约1重量%。

在本申请方法的优选实施方式中，步骤（3）中， SiCl_4 : Y型沸石（以干基计）的重量比为约0.3-0.6: 1，反应温度为约350-500℃。

20 在本申请方法的优选实施方式中，步骤（3）所述的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，目的是除去沸石中残存的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物。例如，洗涤条件可以为：洗涤水与分子筛的重量比为约5-20: 1，例如约6-15:1，pH值为约2.5-5.0，洗涤温度为约30-60℃。优选地，所述洗涤进行到
25 使洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等离子，通常洗涤后的洗涤液中 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 离子各自的含量为不超过约0.05重量%。

在一种优选实施方式中，本申请的改性Y型分子筛制备方法包括以下步骤：

30 （1）将NaY分子筛（也称NaY沸石）与可溶性钙盐和稀土盐的混合溶液接触进行离子交换反应，过滤，洗涤，得到钠含量降低的含钙和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℃的条件下进行约 30-120 分钟；

(2) 将所述钠含量降低的含钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 的温度、含约 30-90 体积%的水蒸汽气氛下焙烧约 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；以及

(3) 将所述水含量低于约 1 重量%的晶胞常数降低的 Y 型分子筛与经加热汽化的 SiCl_4 气体接触，其中 SiCl_4 ：所述晶胞常数降低的 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，经洗涤和过滤，得到所述的改性 Y 型分子筛。

本申请提供的钙和稀土改性 Y 型分子筛制备方法，可以制备高结晶度、高热稳定性及高水热稳定性的具有一定二级孔结构的高硅 Y 型分子筛，该含钙和稀土分子筛中铝分布均匀，非骨架铝含量少，该改性 Y 型分子筛用于重油转化，焦炭选择性好，重油裂化活性高，可以提高分子筛用于重油转化时的汽油收率、异构 C4 收率和汽油中异构烃含量，提高液化气收率、轻质油收率和总液收。

在第三方面，本申请提供了根据本申请的改性 Y 型分子筛制备方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

在第四方面，本申请提供了一种催化裂化催化剂，以所述催化裂化催化剂的重量为基准，其包括以干基计约 10-50 重量%的本申请的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重量%的粘土。

在某些具体实施方式中，本申请的催化裂化催化剂还可含有所述改性 Y 型分子筛以外的其它分子筛，以所述催化剂的重量为基准，以干基计所述其它分子筛的含量可以为约 0-40 重量%，例如为约 0-30 重量%或约 1-20 重量%。所述其它分子筛可选自各种适用于在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 型沸石、非沸石分子筛中的一种或几种。优选地，以干基计，所述其它 Y 型分子筛的含量为不超过约 40 重量%，例如可以为约 1-40 重量%或约 0-20 重量%。所述其它 Y 型沸石例如 REY、REHY, DASY、SOY、PSRY 中的一种或多种，MFI 结构沸石例如 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的

一种或多种，beta 沸石例如 H β 沸石，非沸石分子筛例如磷酸铝分子筛（AlPO 分子筛）、硅铝磷分子筛（SAPO 分子筛）中的一种或多种。

在本申请催化剂的优选实施方式中，以干基计所述改性 Y 型分子筛的含量为约 15-45 重量%，例如为约 25-40 重量%。

5 在本申请的催化裂化催化剂中，所述粘土可选自各种适合作为催化裂化催化剂组分的粘土，这些粘土为本领域技术人员所熟知，例如为高岭土、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、膨润土中的一种或几种。优选地，以干基计，本申请的催化裂化催化剂中所述粘土的含量为约 20-55 重量%或
10 约 30-50 重量%。

在一优选实施方式中，所述催化裂化催化剂含有以干基计 25-40 重量%的所述改性 Y 型分子筛、以氧化铝计 20-35 重量%的所述氧化铝粘结剂和以干基计 30-50 重量%的所述粘土。

在本申请的催化裂化催化剂中，所述氧化铝粘结剂的含量优选为
15 约 20-35 重量%。本申请所述氧化铝粘结剂可选自催化裂化催化剂中通常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几种，例如可选自 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）和铝溶胶中的一种或几种，优选拟薄水铝石和铝溶
20 胶。例如，所述催化裂化催化剂中可含有以氧化铝计为约 2-15 重量%优选约 3-10 重量%的铝溶胶，和/或以氧化铝计约 10-30 重量%、优选约 15-25 重量%的拟薄水铝石。

本申请的催化裂化催化剂可采用常规方法制备，例如可参考现有方法，如中国专利申请公开 CN1098130A、CN1362472A 所描述的方法
25 制备。制备过程通常包括形成包括改性 Y 型分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液、喷雾干燥、任选洗涤和干燥的步骤，其中采用的喷雾干燥、洗涤和干燥步骤均为现有技术，本申请没有特殊要求。

在第五方面，本申请提供了一种催化裂化催化剂的制备方法，包括如下步骤：提供根据本申请的改性 Y 型分子筛，形成包括所述改性
30 Y 型分子筛、氧化铝粘结剂、粘土和水的浆液，以及喷雾干燥。

在第六方面，本申请提供了根据本申请的改性 Y 型分子筛在烃油催化裂化中的应用，包括将所述烃油与包含本申请的改性 Y 型分子筛

的催化裂化催化剂接触。

在第七方面，本申请提供了一种催化裂化方法，包括在重油流化催化裂化反应条件下，使重油原料与本申请的催化裂化催化剂接触反应的步骤。

- 5 在本申请的催化裂化方法中，所述重油可以为本领域已知的各种重质烃油原料，例如减压蜡油、常压渣油、减压渣油和重脱沥青油中的一种或多种。

在本申请的催化裂化方法中，所述重油流化催化裂化的反应条件可以为本领域常用的那些，例如反应温度可以为约 480-530℃，反应时
10 间可以为约 1-10 秒，剂油比可以为约 3-20: 1 重量比。

在本申请的某些优选实施方式中，提供了如下的技术方案：

- A1. 一种改性 Y 型分子筛，以干基计并以所述改性 Y 型分子筛的重量为基准，该改性 Y 型分子筛的钙含量以氧化钙 CaO 计为约 0.3-4 重量%，稀土含量以氧化稀土 RE₂O₃ 计为约 2-7 重量%，钠含量以氧化
15 钠 Na₂O 计不超过约 0.5 重量%，总孔体积为约 0.33-0.39 mL/g，其中孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 10-25%，晶胞常数为约 2.440-2.455 nm，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 20%，晶格崩塌温度不低于约 1050℃，并且，用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 2.30。

- 20 A2. 按照项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中孔径为 2-100 nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 15-21%，优选约 17-21%。

A3. 按照项目 A1 或 A2 所述的改性 Y 型分子筛，其中非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 13-19%，骨架硅铝比以 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比计为约 7.3-14。

- 25 A4. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中该改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度为约 1050-1080℃或约 1050-1063℃。

A5. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 2.3-5.0、约 2.4-4.2 或约 2.4-3.5。

- 30 A6. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中在 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 35%以上，例如为约 36-45%或约 35-48%。

A7. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中该改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 58-68%。

A8. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中该改性 Y 型分子筛的钙含量以氧化钙 CaO 计为约 0.5-3.5 重量%，稀土含量以氧化稀土 RE_2O_3 计为约 2.5-6.5 重量%，钠含量以氧化钠 Na_2O 计为约 0.2-0.5 重量%，晶胞常数为约 2.442-2.452 nm，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 8-12.6。

A9. 按照前述项目中任一项所述的改性 Y 型分子筛，其中该改性 Y 型分子筛的 O1s 电子结合能不大于约 532.70eV，例如为约 532.55-532.65eV。

A10. 一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和可溶性稀土盐的溶液接触进行离子交换反应，得到钠含量降低的含钙和稀土的 Y 型分子筛；

(2) 将步骤(1)得到的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 的温度、约 30-90 体积%的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 SiCl_4 ：以干基计的所述晶胞常数降低的 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，得到所述改性 Y 型分子筛。

A11. 按照项目 A10 所述的方法，其中步骤 (1) 得到的 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472 nm，钠含量以氧化钠计不超过约 8.8 重量%。

A12. 按照项目 A10 或 A11 所述的方法，其中步骤 (1) 得到的 Y 型分子筛中，钙含量以 CaO 计为约 0.3-10 重量%，例如约 0.9-9 重量%，稀土含量以 RE_2O_3 计为约 2-8 重量%，例如约 2.1-7 重量%，钠含量以 Na_2O 计为约 4-8.8 重量%，例如约 5.0-8.5 重量%，晶胞常数为约 2.465-2.472 nm。

A13. 按照项目 A10-A12 中任一项所述的方法，其中在步骤 (1) 中，按照 NaY 分子筛：可溶性钙盐：可溶性稀土盐： H_2O 为约 1：0.009-0.28：0.005-0.09：5-15 的重量比将 NaY 分子筛、可溶性钙盐、可溶性稀土盐和水混合进行离子交换。

A14. 按照项目 A10-A13 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (1) 中, 将 NaY 分子筛与水混合, 搅拌下加入可溶性钙盐和/或可溶性钙盐溶液以及可溶性稀土盐和/或可溶性稀土盐溶液进行离子交换反应;

离子交换反应的条件为: 交换温度为约 15-95℃, 交换时间为约 5 30-120 分钟;

优选地, 所述的可溶性钙盐溶液和所述可溶性稀土盐溶液为可溶性钙盐和可溶性稀土盐的水溶液; 和/或

优选地, 所述的可溶性钙盐为氯化钙和/或硝酸钙, 所述的可溶性稀土盐为氯化稀土和/或硝酸稀土。

10 A15. 按照项目 A10-A14 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (2) 中, 所述焙烧温度为约 380-460℃, 所述焙烧气氛为约 40-80%的水蒸汽气氛, 所述焙烧时间为约 5-6 小时。

A16. 按照项目 A10-A15 中任一项所述的方法, 其中步骤 (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 2.450-2.462 15 nm, 水含量不超过约 1 重量%。

A17. 按照项目 A10-A16 中任一项所述的方法, 其中步骤 (3) 进一步包括用水对所得改性 Y 型分子筛进行洗涤, 洗涤条件包括: 分子筛: H₂O 为约 1:5-20, pH 值为约 2.5-5.0, 洗涤温度为约 30-60℃。

A18. 通过项目 A10-A17 中任一项所述的方法制备得到的改性 Y 型 20 分子筛。

A19. 一种催化裂化催化剂, 以所述催化裂化催化剂的重量为基准, 含有以干基计约 10-50 重量%的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重量%的粘土; 其中, 所述改性 Y 型分子筛为项目 A1-A9 和 A18 中任一项所述的改性 Y 型分子筛。

25 A20. 项目 A1-A9 和 A18 中任一项所述的改性 Y 型分子筛在烃油催化裂化中的应用, 包括将所述烃油与包含项目 A1-A9 和 A18 中任一项所述的改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂接触。

B1. 一种改性 Y 型分子筛, 其特征在于, 该改性 Y 型分子筛的氧化钙含量为约 0.3-4 重量%, 氧化稀土含量为约 2-7 重量%, 氧化钠含量不超过约 0.5 重量%, 总孔体积为约 0.33 -0.39mL/g, 该改性 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 10%-25%, 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 20%，晶格崩塌温度不低于约 1050℃，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 2.30。

5 B2. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，该改性 Y 型分子筛中孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 15%-21%。

B3. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，该改性 Y 型分子筛中非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 13-19%，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7.3-14。

10 B4. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，该改性 Y 型分子筛晶格崩塌温度为约 1050-1080℃或 1050℃-1063℃。

B5. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，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 酸量的比值为约 2.3-5.0 或 2.4-4.2 或 2.4-3.5。

15 B6. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，在 800℃、常压、100%水蒸气气氛 17 小时老化后，该改性 Y 型分子筛的相对结晶保留度为约 35%以上例如为约 36-45%或 35-48%。

B7. 按照项目 B1 所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，该改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 58-68%。

20 B8. 按照项目 B1-B7 任一所述的改性 Y 型分子筛，其特征在于，该改性 Y 型分子筛的氧化钙含量为约 0.3 -4 重量%，氧化稀土含量为约 2 -7 重量%，氧化钠含量为约 0.2-0.5 重量%，晶胞常数为约 2.442-2.452nm，骨架硅铝比为约 8-12.6。

B9. 一种改性 Y 型分子筛的制备方法，该方法包括以下步骤：

25 将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和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钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛；

将上述氧化钠含量降低的含钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在温度 350-480℃、30-90 体积%水蒸气气氛下焙烧 4.5-7 小时，任选干燥，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛；

30 按照 SiCl_4 ：以干基计的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛 = 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 10 分钟至 5 小时，洗涤和过滤，得到改性 Y 型分子筛。

5 B10. 按照项目 B9 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钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛，其晶胞常数为约 2.465-2.472nm，氧化钠含量不超过约 8.8 重量%。

B11. 按照项目 B9 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钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛中，钙含量以 CaO 计为约 0.4-10 重量%，稀土含量以 RE₂O₃ 计为约 2-8 重量%，氧化钠含量为约 4-8.8 重量%例如为约 5.5 - 8.5 重量 %，晶胞常数为约
10 2.465-2.472nm。

B12. 按照项目 B9 所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述将 NaY 分子筛与可溶性钙盐与稀土盐溶液接触进行离子交换反应为，按照 NaY 分子筛：可溶性钙盐：可溶性稀土盐：H₂O = 1：0.009-0.28：0.005-0.09：5-15 的重量比将 NaY 分子筛、可溶性钙盐、可溶性稀土盐
15 和水形成混合物，搅拌。

B13. 按照项目 B9 或 B12 所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和稀土盐溶液接触进行离子交换反应，包括：将 NaY 分子筛与水混合，搅拌下加入可溶性钙盐和/或可溶性钙盐溶液以及可溶性稀土盐和/或可溶性稀土盐溶液进行离子交换反应，
20 过滤，洗涤；离子交换反应的条件为：交换温度为约 15-95℃，交换时间为 30-120 分钟；所述的可溶性钙盐溶液和稀土盐溶液为可溶性钙盐和可溶性稀土盐的水溶液；所述的可溶性钙盐例如为约氯化钙和/或硝酸钙，所述的可溶性稀土盐例如为约氯化稀土和/或硝酸稀土。

B14. 按照项目 B9 所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述焙烧
25 温度为约 380-460℃，所述焙烧气氛为 40-80%水蒸汽气氛，所述焙烧时间为 5-6 小时。

B15. 按照项目 B9 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 2.450-2.462nm，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%。

30 B16. 按照项目 B9 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=1:6-15，pH 值为 2.5-5.0，洗涤温度为约 30-60℃。

C1. 一种催化裂化催化剂, 含有以干基计 10 重量%-50 重量%的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计 10 重量-40 重量%的氧化铝粘结剂和以干基计 10 重量-80 重量%的粘土; 所述的改性 Y 型分子筛的氧化钙含量为约 0.3-4 重量%, 氧化稀土含量为约 2-7 重量%, 氧化钠含量不超过约 0.5 重量%, 总孔体积为约 0.33 -0.39mL/g, 该改性 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 10%-25%, 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 20%, 晶格崩塌温度不低于约 1050℃, 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 2.30。

C2. 按照项目 C1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述改性 Y 型分子筛中孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比为约 15%-21%, 非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 13-19%, 骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7.3-14, 分子筛晶格崩塌温度为约 1050-1080℃例如为约 1050℃-1063℃, 用吡啶吸附红外法在 200℃时测定的所述改性 Y 型分子筛总酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 2.4-4.2。

C3. 按照项目 C1 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 17 小时苛刻老化后, 所述改性 Y 型分子筛的相对结晶保留度为约 35%以上例如为约 36-45%。

C4. 按照项目 C1 所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 58-68%。

C5. 按照项目 C1-C4 任一所述的催化裂化催化剂, 其特征在于, 所述改性 Y 型分子筛的氧化钙含量为约 0.3 -4 重量%, 氧化稀土含量为约 2 -7 重量%, 氧化钠含量为约 0.2-0.5 重量%, 晶胞常数为约 2.442-2.452nm, 骨架硅铝比为约 8-12.6。

C6. 一种催化裂化催化剂的制备方法, 包括制备改性 Y 型分子筛, 形成包括所述改性 Y 型分子筛、氧化铝粘结剂、粘土和水的浆液, 喷雾干燥的步骤, 其中, 所述改性 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤:
将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和稀土盐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钙和稀土的的常规晶胞大小的 Y 型分子筛;

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

按照 SiCl_4 : 以干基计的所述晶胞常数降低的 Y 型分子筛 = 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 10 分钟至 5 小时，洗涤和过滤，得到改性 Y 型分子筛。

C7. 据项目 C6 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钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛，其晶胞常数为约 2.465-2.472nm，氧化钠含量不超过约 8.8 重量%；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 2.450-2.462nm，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%。

C8. 根据项目 C7 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钙和稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛中，钙含量以 CaO 计为约 0.4-3.9 重量%，稀土含量以 Re_2O_3 计为约 2-7 重量%，氧化钠含量为约 4-8.8 重量%例如为约 5.5 - 8.5 重量 %，晶胞常数为约 2.465-2.472nm。

C9. 根据项目 C6 所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和稀土盐溶液接触进行离子交换反应为，按照 NaY 分子筛：可溶性钙盐：可溶性稀土盐： H_2O = 1: 0.009-0.28: 0.005-0.09: 5-15 的重量比将 NaY 分子筛、可溶性钙盐、可溶性稀土盐和水形成混合物，搅拌。

C10. 根据项目 C6 或 C9 所述的方法，其特征在于，步骤（1）所述将 NaY 分子筛与可溶性钙盐和稀土盐溶液接触进行离子交换反应，包括：将 NaY 分子筛与水混合，搅拌下加入可溶性钙盐和/或可溶性钙盐溶液以及可溶性稀土盐和/或可溶性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：交换温度为约 15-95℃，交换时间为 30-120 分钟；所述的可溶性钙盐溶液和稀土盐溶液为可溶性钙盐和可溶性稀土盐的水溶液；所述的可溶性钙盐例如为约氯化钙和/或硝酸钙，所述的可溶性稀土盐例如为约氯化稀土和/或硝酸稀土。

C11. 根据项目 C6 所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述焙烧

温度为约 380-460℃, 所述焙烧气氛为 40-80%水蒸汽气氛, 所述焙烧时间为 5-6 小时。

C12. 根据项目 C6 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=1:6-15, pH 值最为 2.5-5.0, 洗涤温度为约 30-60℃。

C13. 一种催化裂化方法, 包括在 FCC 条件下, 将重油与催化裂化催化剂接触反应的步骤, 其特征在于, 所述的催化裂化催化剂为项目 C1-C5 任意一项所述的催化裂化催化剂; 所述的 FCC 条件例如: 反应温度为约 480-530℃, 反应时间 1-10 秒, 剂油比为 3-20: 1 重量比。

10

实施例

下面的实施例将对本申请予以进一步的说明, 但并不因此而限制本申请。

原料: 以下各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, 钠含量以氧化钠计为 13.5 重量%, 骨架硅铝比 (SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比) 为 4.6, 晶胞常数为 2.470 nm, 相对结晶度为 90%; 氯化钙和硝酸钙为国药集团化学试剂有限公司 (沪试) 生产的化学纯试剂, 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%。

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。

分析方法: 在各对比例和实施例中, 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 RIPP145-90、RIPP146-90 标准方法 (见《石油化工分析方法 (RIPP 试验方法)》杨翠定等编, 科学出版社, 1990 年 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 5 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℃ 时测定酸量实验方法: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 15 中,其中所说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 20 中,所得分子筛的 O1s 电子结合能通过如下方式测定:XPS 实验在 Thermo Fisher 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪上进行,其中激发源为单色化 Al K_{α} 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;处理软件为仪器自带软件 Advantage 5.952。根据所得的 XPS 数据确定所述结合能值。

实施例 1

取 2000 克 NaY 分子筛(以干基计)加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀,加入 345ml 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(以 CaO 计的溶液浓度为 248g/L),然后加入 300ml 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 2.471 nm、钠含量以氧化钠计为 6.6 重量%、钙含量以 CaO 计为 4.9 重量%、稀土含量以 RE₂O₃ 计为 4.4 重量%的 Y 型分子筛。之后在温度 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 2.455 nm 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 SiCl₄: Y 型分子筛（干基计）= 0.5: 1 的重量比，通入经加热汽化的 SiCl₄ 气体，在温度为 400℃的条件下，反应 2 小时，之后，用 20 升脱阳离子水洗涤，然后过滤，得到本申请的改性 Y 型分子筛，记为 SZ1，其物化性质列于表 1 中。

- 10 将 SZ1 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 SZ1 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：

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

实施例 2

- 15 取 2000 克 NaY 分子筛（以干基计）加入到 25 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀，加入 368ml 的 CaCl₂ 溶液（以 CaO 计的溶液浓度为：248g/L）、400ml 的 RECl₃ 溶液（以 RE₂O₃ 计的溶液浓度为：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 2.471 nm、钠含量以氧化钠计为 5.2 重量%、钙含量以 CaO 计为 8.7 重量%、稀土含量以 RE₂O₃ 计为 5.7 重量%的 Y 型分子筛。之后于温度 450℃，80%水蒸汽下焙烧 5.5 小时，得到晶胞常数为 2.461 nm 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 SiCl₄: Y 型沸石 = 0.6: 1 的重量比，通入经加热汽化的 SiCl₄ 气体，在温度为 480℃的条件下，反应 1.5 小时，之后，用 20 升脱阳离子水洗涤，然后过滤，得到改性 Y 型分子筛，记为 SZ2，其物化性质列于表 1 中。

将 SZ2 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气老化后（即在 100%水蒸汽气氛下老化 17 小时后），用 XRD 方法分析了 SZ2 老化前后的沸石的结晶度并计算了老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

实施例 3

取 2000 克 NaY 分子筛（干基）加入到 22 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀，加入 214ml 的 CaCl_2 溶液（以 CaO 计的溶液浓度为 248g/L），285ml 的 RECl_3 溶液（以 RE_2O_3 计的稀土溶液浓度为 319g/L）
5 搅拌，升温至 90-95℃保持搅拌 1 小时，然后过滤、洗涤，滤饼于 120℃干燥，得到晶胞常数为 2.471 nm、钠含量以氧化钠计为 7.2 重量%、钙含量以 CaO 计为 3.8 重量%、稀土含量以 RE_2O_3 计为 4.7 重量%的 Y 型分子筛。之后于温度 470℃，70 体积%水蒸汽下焙烧 5 小时，得到晶胞常数为 2.458 nm 的 Y 型分子筛，之后，进行干燥处理，使其水含量
10 低于 1 重量%。然后按照 SiCl_4 : Y 型沸石 = 0.4: 1 的重量比，通入经加热汽化的 SiCl_4 气体，在温度为 500℃的条件下，反应 1 小时，之后，用 20 升脱阳离子水洗涤，然后过滤，得到改性 Y 型分子筛，记为 SZ3，其物化性质列于表 1 中。

将 SZ3 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸汽老化后，用 XRD
15 方法分析 SZ3 老化前后的沸石的结晶度并计算了老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

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
20 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，水热处理条件为温度 650℃，100%水蒸汽下焙烧 5 小时。之后，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
25 燥之后进行第二次水热改性处理，水热处理条件为温度 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钙和稀土的水热超稳 Y 型分子筛，记为 DZ1，其物化性质列于表 1 中。

将 DZ1 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸汽老化后，用 XRD
方法分析了 DZ1 老化前后的沸石的结晶度并计算了老化后的相对结晶
30 保留度，结果见表 2。

对比例 2

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。之后，
5 加入到 20 升脱阳离子水溶液中搅拌使其混合均匀，加入 203 ml 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液（以 CaO 计的溶液浓度为 248g/L），再加入 100ml 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（以 RE_2O_3 计稀土溶液浓度为：319g/L）及 900 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
10 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 DZ2，其物化性质列于表 1 中。

将 DZ2 在裸露状态经 800℃、常压、100% 水蒸气老化后，用 XRD 方法分析了 DZ2 老化前后的沸石的结晶度并计算了老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

15 对比例 3

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 243ml 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液（以 CaO 计的溶液浓度为 248g/L），加入 325ml 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（319g/L）搅拌，升温至 90-95℃ 保持 1 小时，然后过滤、洗涤，并进行分子筛干燥处理，使其水含
20 量低于 1 重%，之后进行气相超稳改性处理。按照 SiCl_4 ：Y 型沸石 = 0.4：1 的重量比，通入经加热汽化的 SiCl_4 气体，在温度为 580℃ 的条件下，反应 1.5 小时，之后，用 20 升脱阳离子水洗涤，然后过滤，得到气相高硅超稳 Y 型分子筛，记为 DZ3，其物化性质列于表 1 中。

将 DZ3 在裸露状态经 800℃、常压、100% 水蒸气老化后，用 XRD
25 方法分析了 DZ3 老化前后的沸石的结晶度并计算了老化后的相对结晶保留度，结果见表 2。

表 1 实施例 1-3 和对比例 1-3 制备的分子筛的性质

实例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
样品编号	SZ1	SZ2	SZ3	DZ1	DZ2	DZ3
CaO 含量/重量%	2.3	3	0.9	0	0.6	0.7
RE ₂ O ₃ 含量/重量%	2.8	4.3	3.2	0	1.4	3.1
Na ₂ O 含量/重量%	0.44	0.45	0.37	1.3	1.52	0.86
总 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	9.27	7.03	8.32	4.95	4.49	11.78
骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	11.39	8.13	9.95	10.39	7.29	12.56
骨架铝/总铝×100	81.4	86.45	83.66	47.59	61.63	93.78
非骨架铝/总铝×100	18.6	13.55	16.34	52.41	38.37	6.22
晶胞常数/ nm	2.444	2.452	2.447	2.446	2.455	2.442
相对结晶度/%	61.9	60.8	64.2	60.1	56.8	56.5
结构崩塌温度/°C	1059	1053	1062	1038	1022	1043
比表面积/(m ² /g)	638	657	631	615	602	645
总孔体积/(mL/g)	0.355	0.379	0.364	0.349	0.328	0.337
微孔体积/(mL/g)	0.284	0.312	0.294	0.255	0.252	0.323
二级孔孔体积/(mL/g)	0.071	0.067	0.07	0.094	0.076	0.014
二级孔 2.0-100 nm 孔体 积占总孔体积百分比/%	20.00	17.68	19.23	26.93	23.17	4.15
B 酸/L 酸（总酸量比）	2.49	3.48	3.12	0.75	2.23	3.74
O1s 电子结合能/eV	532.62	532.58	532.64	532.76	532.85	532.87

由表 1 可见，本申请的改性 Y 型分子筛同时具备以下优点：以氧化钠计的钠含量低，分子筛的硅铝比较高且非骨架铝含量较少，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且含有一定钙和稀土含量时测定的结晶度值较高，具有较高的热稳定性。

表 2 实施例 1-3 和对比例 1-3 制备的分子筛的水热稳定性

实例 编号	样品 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℃/下老化 17 小时)	相对结晶 保留度/%
实施例 1	SZ1	62.3	26.82	43.05
实施例 2	SZ2	59.9	23.82	39.77
实施例 3	SZ3	64.1	25.42	39.66
对比例 1	DZ1	60.1	4.3	7.15
对比例 2	DZ2	56.3	5.8	10.30
对比例 3	DZ3	57.2	18.1	31.64

由表 2 可知，本申请的改性 Y 型分子筛，在分子筛样品裸露状态下经过 800℃，17 小时的苛刻条件老化后，样品具有较高的相对结晶保留度，表明本申请的改性 Y 型分子筛具有高的水热稳定性。

5

实施例 4-8

实施例 4-8 说明包含本申请的改性 Y 型分子筛的催化剂的催化裂化活性及其稳定性。

将实施例 1-3 制备的改性 Y 型分子筛 SZ1、SZ2、SZ3 制备成催化
10 剂，催化剂编号依次为：SC1、SC2、SC3、SC4 和 SC5。将所得催化
剂经 800℃，4 小时或 17 小时 100%水蒸气老化后，评价其轻油微反活
性，评价结果列于表 3 中。

催化剂制备方法：

15

SC1 催化剂

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 质量浓度为 36%的盐酸，酸化
20 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液，然后加入 1500 克（干基）磨细的 SZ1 分子筛，搅拌均匀后，进行喷雾干燥和洗涤处理，烘干得到催化剂 SC1。其中，以干基计，所得 SC1 催化剂含有所述改性 Y 型分子筛 30 重量%，高岭土 42 重量%，拟薄水铝石 25 重量%和铝溶胶 3 重量%。

SC2 和 SC3 催化剂

分别使用 SZ2 和 SZ3 分子筛替代所述 SZ1 分子筛,按照与上述 SC1 催化剂制备相同的方法制备 SC2 和 SC3 催化剂。其中,以干基计,所得 SC2 和 SC3 催化剂均含有所述改性 Y 型分子筛 30 重量%,高岭土 42 重量%,拟薄水铝石 25 重量%和铝溶胶 3 重量%。

SC4 和 SC5 催化剂

使用 SZ2 分子筛按照与上述 SC1 催化剂制备基本相同的方法制备 SC4 和 SC5 催化剂,其中适当调整各制备原料的用量,使得以干基计,所得 SC4 催化剂中含有 SZ2 分子筛 25 重量%,高岭土 47 重量%,拟薄水铝石 24 重量%和铝溶胶 4 重量%;所得 SC5 催化剂中含有 SZ2 分子筛 40 重量%,高岭土 30 重量%,拟薄水铝石 20 重量%和铝溶胶 10 重量%。

15 轻油微反活性评价方法:

采用 RIPP92-90 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)评价各催化剂样品的轻油微反活性,催化剂装量为 5.0g,反应温度为 460℃,原料油为馏程 235-337℃ 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 4-6

25 对比例 4-6 说明包含对比例 1-3 制备的超稳 Y 型分子筛的催化剂的催化裂化活性及其稳定性。

按照实施例 4-8 的催化剂制备方法,分别采用对比例 1-3 制备的超稳 Y 型分子筛 DZ1、DZ2 及 DZ3 制备得到相应的催化剂 DC1、DC2 及 DC3。其中,以干基计,所得催化剂 DC1、DC2 及 DC3 均含有超稳 Y 型分子筛 30 重量%,高岭土 42 重量%,拟薄水铝石 25 重量%和铝溶胶 3 重量%。将各催化剂经 800℃,4 小时或 17 小时 100%水蒸气老化后,评价其轻油微反活性。评价方法见实施例 4-8,评价结果列于表

3 中。

表 3 实施例 4-8 和对比例 4-6 的测试结果

实例编号	样品编号	MA(初) (800℃/4h)	MA(平衡) (800℃/17h)	MA(平衡)/ MA(初)
实施例 4	SC1	80	68	85.00
实施例 5	SC2	82	67	81.71
实施例 6	SC3	80	67	83.75
实施例 7	SC4	75	60	80.00
实施例 8	SC5	85	73	85.88
对比例 4	DC1	41	18	43.90
对比例 5	DC2	50	28	56.00
对比例 6	DC3	79	57	72.15

实施例 9-13

5 实施例 9-13 说明包含本申请的改性 Y 型分子筛的催化剂的催化裂化反应性能。

将 SC1、SC2、SC3、SC4 及 SC5 催化剂经 800℃、常压、100%水蒸气老化后，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由气相色谱分析。催化剂装量为 9g，
10 反应温度 500℃，重时空速为 16h^{-1} ，剂油比（重量比）见表 5，ACE 实验的原料油性质见表 4，评价结果见表 5。

汽油中异构烃含量（重量，%）=汽油中异构烷烃含量（重量，%）+汽油中异构烯烃含量（重量，%）。

15 异构 C4 烃含量（重量，%）=异丁烷含量（重量，%）+异丁烯含量（重量，%）。

对比例 7-9

对比例 7-9 说明包含对比例 1-3 制备的超稳 Y 型沸石的催化剂的催化裂化反应性能。

20 将 DC1、DC2 及 DC3 催化剂经 800℃、常压、100%水蒸气老化后，在小型固定流化床反应器（ACE）上评价其催化裂化反应性能，评价方法见实施例 9-13，ACE 实验的原料性质见表 4，评价结果列于表 5

中。

表 4 ACE 实验的原料性质

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 实施例 9-13 和对比例 7-9 的测试结果

实例编号	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9
样品编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	DC1	DC2	DC3
所用分子筛	SZ1	SZ2	SZ3	SZ2	SZ2	DZ1	DZ2	DZ3
剂油比	5	5	5	5	5	9	8	5
产品分布/重量%								
干气	1.26	1.16	1.32	1.1	1.44	1.55	1.48	1.41
液化气	16.46	16.35	16.83	15.98	17.82	16.86	15.35	15.79
焦炭	4.62	4.72	4.41	4.32	4.84	8.33	7.54	6.41
汽油	52.54	53.68	52.05	51.69	53.26	38.55	44.08	50.86
柴油	17.06	17.53	17.21	18.46	16.63	20.17	19.45	17.23
重油	8.06	6.56	8.18	8.45	6.01	14.54	12.1	8.3
合计	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率/重量%	74.88	75.91	74.61	73.09	77.36	65.29	68.45	74.47
焦炭选择性/重量	6.17	6.22	5.91	5.91	6.26	12.76	11.02	8.61
轻质油收率/重量	69.6	71.21	69.26	70.15	69.89	58.72	63.53	68.09
总液收/重量%	86.06	87.56	86.09	86.13	87.71	75.58	78.88	83.88
汽油中异构烃含 量/重量%	38.92	39.05	38.94	38.43	40.85	36.70	36.78	36.82
异构 C4/重量%	6.95	7.67	7.21	7.43	8.07	5.02	5.56	5.58

由表 3 及表 5 所列的结果可见，以本申请的分子筛为活性组元制备的催化裂化催化剂具有很高的水热稳定性，用于重油催化裂化中时
5 显示出更高的重油转化活性、明显更低的焦炭选择性，明显提高的总液收、轻质油收率和汽油收率，并且异构 C4 烃含量和汽油中异构烃的含量也明显提高。

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
10 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

5 子组合的形式提供。