

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 8 月 20 日向中国专利局提交的申请
5 号为 201810949391.X、名称为“一种改性 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 8 月 20 日向中国专利局提
交的申请号为 201810949393.9、名称为“一种用于加工加氢 LCO 的催
化裂化催化剂及其制备方法”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

本公开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。

15 背景技术

苯、甲苯及二甲苯（BTX）等轻质芳烃是重要的基本有机化工原
料，广泛用于生产聚酯、化纤等，近年来需求强劲。苯、甲苯及二甲
苯等轻质芳烃主要来自以石脑油为原料的催化重整和蒸汽裂解工艺过
程。由于石脑油原料紧缺，致使轻质芳烃存在较大的市场缺口。

20 催化裂化轻循环油（LCO）是催化裂化的重要副产物，数量大，
富含芳烃，尤其是多环芳烃，属于劣质柴油馏分。随着市场需求和环
保要求的发展变化，LCO 作为柴油调合组分受到较大限制。LCO 的烃
类组成包括链烷烃、环烷烃（含少量烯烃）和芳烃，随催化裂化原料
油不同和操作苛刻度不同，LCO 的烃类组成差异较大，但芳烃均为其
25 主要组分，通常质量分数大于 70%，有的甚至达到 90%左右，其余为
链烷烃和环烷烃。

LCO 中的双环芳烃含量最高，属于其典型组分，也是影响催化裂
化生产轻质芳烃的关键组分。在催化裂化反应条件下，多环芳烃难以
开环裂化为轻质芳烃，而在加氢处理条件下，多环芳烃比较容易饱和
30 为烷基苯和环烷基苯（茚满类、四氢萘类和茛类）等重质单环芳烃。
此类重质单环芳烃是催化裂化生产轻质芳烃的潜在组分，在催化裂化
条件下能够裂化为轻质芳烃。因此，LCO 是生产轻质芳烃的潜在且廉

价的资源，通过加氢处理－催化裂化技术路线生产轻质芳烃具有重要的研究价值。

中国专利申请公开 Nos.CN103923698A、CN104560185A 和 CN104560187A 记载的现有技术中，采用 LCO 适度加氢，先将其中的大部分多环芳烃饱和成含有环烷环和一个芳环的氢化芳烃，然后，在催化裂化催化剂存在下进行裂化反应生产 BTX 轻质芳烃。但是，LCO 加氢得到的氢化芳烃的裂化性能比常规催化裂化原料差，而氢转移性能远高于一般催化裂化原料，因此，现有技术中所用的常规的催化裂化催化剂不能满足加氢 LCO 催化裂化的需要。

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，其在沸石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 0.74nm，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具有二级孔的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，但超稳 Y 分子筛结晶度损失严重。

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，其目的是分步采取较温和的焙烧条件，以解决在苛刻的焙烧条件下所发生的结晶度严重损失的问题，所制备的超稳 Y 分子筛也具有一定量的二级孔，但是，较大孔径的二级孔在总的二级孔里的比例较低，另外，超稳分子筛的比表面和结晶度还有待进一步提高。

为了更好地满足加氢 LCO 催化裂化多产 BTX 轻质芳烃的需要，本公开的目的是开发同时具备强的裂化能力及较弱的氢转移性能的高稳定性的改性分子筛作为新活性组元，以此新活性组元进一步开发适

合加氢 LCO 催化裂化的多产 BTX 轻质芳烃的催化裂化催化剂，强化裂化反应，控制氢转移反应，进一步提高加氢 LCO 的转化效率，最大程度地生产富含苯、甲苯和二甲苯（BTX）的催化汽油。

5 发明内容

本公开的目的之一是提供一种改性 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，以该改性 Y 型分子筛作为活性组元制备的催化裂化催化剂，用于加氢轻循环油（LCO）催化裂化时，具有较高的加氢 LCO 转化效率、较低的焦炭选择性、更高的富含 BTX 轻质芳烃的汽油产率，及更高的乙烯和丙烯的总产率。

一方面，本公开提供了一种改性 Y 型分子筛，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛的稀土含量以氧化稀土计为约 4-11wt%，钠含量以氧化钠计为不超过约 0.5wt%，锌含量以氧化锌计为约 0.5-5wt%，磷含量以五氧化二磷计为约 0.05-10wt%，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7-14，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，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%。

另一方面，本公开提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：

- 20 (1) 使 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到离子交换后的分子筛；
- (2) 对所述离子交换后的分子筛进行水热超稳改性处理，得到水热超稳改性的分子筛；
- (3) 使所述水热超稳改性的分子筛与气态 SiCl_4 接触反应进行气相超稳改性，得到气相超稳改性的分子筛；
- 25 (4) 使所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理，得到酸处理后的分子筛；
- (5) 使所述酸处理后的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理，得到磷改性分子筛；以及
- 30 (6) 将所述磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍，得到所述改性 Y 型分子筛。

优选地，所述步骤(2)的水热超稳改性处理通过在约 350-480℃ 的温

度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时来进行。

再一方面，本公开提供了一种催化裂化催化剂，以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂包含约 10-50wt%的改性 Y 型分子筛、粘结剂和粘土；其中所述改性 Y 型分子筛为根据本公开的改性 Y 型分子筛或者通过本公开的方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

又一方面，本公开提供了根据本公开的改性 Y 型分子筛在烃类原料，特别是加氢轻循环油，的催化裂化反应中的应用，包括在催化裂化条件下使所述烃类原料与包含所述改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂接触。

本公开提供的改性 Y 型分子筛，结晶度高、热稳定性及水热稳定性高，且富含二级孔。本公开的改性 Y 型分子筛可以用作催化裂化催化剂的活性组元，用于加氢 LCO 的催化裂化。以此分子筛为活性组元的催化裂化催化剂用于加工加氢 LCO 时，具有更高的加氢 LCO 转化效率、较低的焦炭选择性、更高的富含 BTX 轻质芳烃的汽油产率，以及更高的乙烯和丙烯的总产率。

具体实施方式

以下对本公开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公开，并不用于限制本公开。

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
5 (RIPP 试验方法)》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年 9 月第一版，ISBN: 7-03-001894-X，第 263-268、412-415 和 424-426 页，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期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

10 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
15 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
20 稀土盐的水溶液。

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。

在本申请中，术语“常压”表示压力为约 1 atm。

25 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，如无相反表示，所涉及的各种分子筛的质量，均以干基计；稀土盐、稀土的质量（含量），均以氧化稀土的质量（含量）计，本文中也可简称氧化稀土质量（含量）；钠的质量（含量）均以
30 氧化钠的质量（含量）计，本文中也可简称氧化钠质量（含量）；锌、锌盐的质量（含量）均以氧化锌的质量（含量）计，本文中也可简称氧化锌质量（含量）；磷的质量（含量）均以五氧化二磷的质量（含

量)计,本文中也可简称 P_2O_5 质量(含量)。

在第一方面,本公开提供了一种改性 Y 型分子筛,以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准,所述改性 Y 型分子筛的稀土含量以氧化稀土计为约 4-11wt%,钠含量以氧化钠计为不超过约 0.5wt%,锌含量以氧化锌计为约 0.5-5wt%,磷含量以五氧化二磷计为约 0.05-10wt%,骨架硅铝比以 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比计为约 7-14,非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%,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%。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比(SiO_2/Al_2O_3 摩尔比)可以为约 7.8-12.6,优选为约 8.5-12.6,更优选为约 8.7-12.0,例如约 8.79、10.87、11.95 等。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的稀土含量(氧化稀土的含量)可以为约 4.5-10wt%,优选为约 5-9wt%,例如约 5.6wt%、6.3wt%、8.5wt%等。

根据本公开,所述稀土的种类和组成没有特殊限制。优选地,所述稀土可以包括 La、Ce、Pr 或 Nd,或者它们中两者、三者或四者的组合;任选地,所述稀土中还可以包括 La、Ce、Pr 和 Nd 之外的其他稀土元素。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的钠含量(以氧化钠计的含量)可以为约 0.05-0.5wt%,优选为约 0.05-0.3wt%或 0.1-0.4wt%,优选为不超过约 0.2wt%,例如约 0.09wt%、0.12wt%、0.14wt%等。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的锌含量(以氧化锌计的含量)可以为约 0.1-5wt%,优选为约 1-4wt%,例如可以为约 1wt%、2wt%、4wt%等。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的磷含量(以 P_2O_5 计的含量)可以为约 0.5-10wt%,优选为约 0.1-6wt%,更优选为约 1-4wt%,例如约 1.38wt%、2.89wt%、3.55wt%、5wt%等。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的百分比可以为约 5-9.5%,优选为约 6-9.5%,例如约 6.5%、8.2%、9.3%等。

在优选的实施方式中,所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数可以为约 2.440-2.455nm,优选为约 2.441-2.453nm,例如约 2.442nm、2.443nm、

2.445nm、2.45nm、2.451nm 等。

在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的总孔体积可以为约 0.36-0.48mL/g，优选为约 0.38-0.42mL/g，例如约 0.384mL/g、0.395mL/g、0.4mL/g、0.413mL/g 等。

- 5 在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的孔径为 2.0-100nm 的二级孔的孔体积可以为约 0.08-0.18mL/g，优选为约 0.10-0.16mL/g，例如约 0.111mL/g、0.117mL/g、0.155mL/g 等。

- 在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的孔径为 2.0-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比可以为约 28%-38%，优选为约 10 25%-35%，例如约 28.9%、29.62%、37.53%等。

在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛为富含二级孔的超稳 Y 分子筛，其孔径为 2-100nm 的二级孔分布曲线呈双可几孔分布，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 6-20nm，优选约 8-18nm。

- 15 在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的孔径为 8-100 nm 的二级孔的总孔体积/孔径为 2-100nm 的二级孔的总孔体积的比例可以为约 40-80%，优选为约 45-75%，再优选为约 45-55%或 55-77%，例如约 59.81%、68.15%、75.21%等。

- 在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的比表面积可以为约 20 600-670m²/g，优选为约 610-670m²/g，更优选为约 640-670m²/g，进一步优选为约 646-667m²/g，例如约 646m²/g、654m²/g、667m²/g 等。

在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度不低于约 1060℃，可以为约 1065℃-1085℃，优选为约 1067-1085℃，例如约 1065℃、1077℃、1082℃等。

- 25 在优选的实施方式中，用吡啶吸附红外法在 350℃时测定的所述改性 Y 型分子筛强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50，例如可以为约 3.5-6.5，优选为约 3.5-6，更优选为约 3.5-5.8，具体可以为约 4.51、4.8、4.93、5.37 等。

- 在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛在 800℃、常压、100 30 体积%水蒸汽气氛下老化 17 小时后的相对结晶度保留率为约 38%以上，例如可以为约 38-60%，优选为约 50-60%，例如约 46%、51.89%、57.34%、58%、58.57%等。

在优选的实施方式中，所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为不低于约 60%，可以为不低于约 70%，优选为约 70-80%，再优选为约 70-76%，具体可以为约 70.4%、71.8%、75.4%等。

本公开提供的改性 Y 型分子筛，具有高结晶度、热稳定性和水热
5 稳定性，且富含二级孔，其可以用作催化裂化催化剂的活性组元，用于加氢 LCO 的催化裂化。以此分子筛为活性组元的催化裂化催化剂用于加工加氢 LCO 时，具有高的 LCO 转化效率，较低的焦炭选择性，更高的且富含 BTX 的汽油收率，以及更好的乙烯和丙烯的总收率。

在第二方面，本公开提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包
10 括以下步骤：

(1) 使 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到离子交换后的分子筛；

(2) 对所述离子交换后的分子筛进行水热超稳改性处理，得到水热超稳改性的分子筛；

15 (3) 使所述水热超稳改性的分子筛与气态 SiCl_4 接触反应进行气相超稳改性，得到气相超稳改性的分子筛；

(4) 使所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理，得到酸处理后的分子筛；

(5) 使所述酸处理后的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理，得
20 到磷改性分子筛；以及

(6) 将所述磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍，得到所述改性 Y 型分子筛。

在一具体实施方式中，本公开的方法包括以下步骤：

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

(2) 对步骤(1)得到的氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛进行水热焙烧处理，优选在约 350-480℃的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 h，得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛；

(3) 使步骤(2)得到的晶胞常数降低的 Y 型分子筛与气态 SiCl_4 接触
30 反应，进行脱铝补硅，得到气相超稳改性 Y 型分子筛；

(4) 使所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理，得到酸处理后的分子筛；

(5) 使所述酸处理后的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理,在分子筛中引入磷,得到磷改性分子筛; 以及

(6) 将所述磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍,得到所述改性 Y 型分子筛。

5 在优选的实施方式中,所述步骤(1)包括将 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 Y 型分子筛。

在优选的实施方式中,步骤(1)所用的 NaY 分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472nm,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
10 结晶度为约 85%以上,例如为约 85-95%,氧化钠含量为约 13.0-13.8wt%。

在优选的实施方式中,步骤(1)得到的氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472nm,钠含量以氧化钠计不超过约 9.5wt%,可以为不超过约 9.0wt%,稀土含量以 RE_2O_3 (氧化稀土)计为约 4.5-13wt%。

15 在优选的实施方式中,步骤(1)得到的氧化钠含量降低的含稀土的 Y 型分子筛的氧化钠含量可以为约 4.5-9.5wt%,优选为约 5.5-9.5wt%,例如约 8.5wt%;氧化稀土含量可以为约 5.5-13wt%,优选为约 5.5-12wt%。

在优选的实施方式中,所述步骤(1)进一步包括使 NaY 分子筛与稀土盐在水溶液中接触进行离子交换反应,其中 NaY 分子筛(以干基计)、
20 稀土盐(以氧化稀土计)、水的质量比为约 1:(0.01-0.18):(5-20),水可以为去离子水。

在优选的实施方式中,所述稀土盐为氯化稀土和/或硝酸稀土。所述的稀土可以为任意种类的稀土,其种类和组成没有特殊限制,例如为 La、Ce、Pr、Nd 以及混合稀土中的一种或多种,优选的,所述的混
25 合稀土中含有 La、Ce、Pr 和 Nd 中的一种或多种,或还可以含有除 La、Ce、Pr 和 Nd 以外的稀土中的至少一种。

在优选的实施方式中,步骤(1)中离子交换反应的交换温度可以为约 15-95℃,优选为约 65-95℃,例如室温、60℃、90-95℃等;交换时间可以为约 30-120 分钟,优选为约 45-90 分钟。

30 在优选的实施方式中,在所述步骤(1)中将 NaY 分子筛、稀土盐和水形成混合物,其可以是先将 NaY 分子筛和水形成浆液,然后在浆液中加入稀土盐和/或稀土盐的水溶液。

在优选的实施方式中，所述步骤(1)进一步包括：将 NaY 分子筛与水混合，搅拌下加入稀土盐和/或稀土盐溶液进行稀土离子与钠离子的交换，过滤，洗涤；其中，洗涤的目的是为洗去交换出的钠离子，可以使用去离子水进行洗涤。

- 5 在优选的实施方式中，在所述步骤(1)中，按照 NaY 分子筛：稀土盐： H_2O 质量比为约 1:(0.01-0.18):(5-15)的比例，将 NaY 分子筛、稀土盐和水形成混合物，在约 15-95℃ 的温度下搅拌约 30-120 分钟进行稀土离子与钠离子的交换。

在某些优选的实施方式中，在所述步骤(1)中，NaY 分子筛与水的
10 质量比可以为约 1:(6-20)，优选为约 1:(7-15)。

在优选的实施方式中，所述步骤(2)的水热超稳改性/水热焙烧处理包括将离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下（也称 30-90 体积%水蒸汽气氛或称 30-90%水蒸汽）焙烧约 4.5-7 小时。优选地，将离子交换后的分子筛在约 380-460℃ 的温度
15 和约 40-80 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 5-6 小时。例如，所述焙烧处理可以在约 390℃、约 450℃ 或约 470℃ 的温度，和约 50 体积%、约 70 体积%或约 80 体积%水蒸汽气氛下进行。

在某些优选的实施方式中，步骤(2)的水蒸汽气氛中还可以含有其它气体，例如空气、氦气或氮气中的一种或多种。

- 20 在优选的实施方式中，经步骤(2)处理后的分子筛的晶胞常数降低至约 2.450-2.462nm，水含量低于约 1wt%。

在优选的实施方式中，步骤(2)所得晶胞常数降低的 Y 型分子筛的固含量不低于约 99wt%。

- 在优选的实施方式中，所述步骤(2)进一步包括将焙烧得到的分子
25 筛进行干燥，以使晶胞常数降低的 Y 型分子筛中的水含量不超过约 1wt%。

在优选的实施方式中，在所述步骤(3)中，四氯化硅与水热超稳改性的分子筛（以干基计）的质量比可以为约(0.1-0.7):1，优选为约(0.3-0.6):1，例如约 0.25:1、0.45:1、0.5:1 等。

- 30 在优选的实施方式中，在步骤(3)中，分子筛与四氯化硅的反应温度可以为约 200℃-650℃，优选为约 350℃-500℃，例如约 400℃、490℃ 等。

在优选的实施方式中，步骤(3)中分子筛与四氯化硅反应的反应时间为约 10 分钟至约 5 小时。任选地，在反应之后进行洗涤和过滤，以除去分子筛中残存的 Na^+ 、 Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物。

在优选的实施方式中，可采用水，例如去离子水，来进行步骤(3) 5 的洗涤操作。洗涤条件为：所用水与分子筛的质量比可以为约(5-20):1，优选为约(6-15):1；洗涤温度为约 30-60℃；洗涤液的 pH 值可以为约 2.5-5.0。通常，所述洗涤进行到洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ 、 Cl^- 及 Al^{3+} 等离子。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，将步骤(3)得到的气相超 10 稳改性 Y 型分子筛与酸溶液接触进行反应，以进行孔道清理（改性），或称酸处理改性。

在优选的实施方式中，所述步骤(4)进一步包括将步骤(3)得到的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，然后进行任选的洗涤和任选的干燥处理， 15 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。

在进一步优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，所述洗涤的条件可以为：洗涤水与分子筛的质量比可以为约(5-20):1，优选为约(6-15):1，洗涤液的 pH 值可以为约 2.5-5.0，洗涤温度为约 30-60℃。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，分子筛与酸溶液反应的 20 温度为约 60-100℃，优选为约 80-99℃，更优选为约 85-98℃，进一步优选为约 88-98℃，例如约 90℃、93℃、95℃等。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，分子筛与酸溶液的接触时间/反应时间为约 60 分钟以上，优选约 60-240 分钟，进一步优选约 90-180 分钟。

25 在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，所述酸与分子筛（以干基计）的质量比可以为约(0.001-0.15):1，优选为约(0.002-0.1):1，更优选为约(0.01-0.05):1；水与以干基计的分子筛的质量比为约(5-20):1，优选为约(8-15):1。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，所述酸包括至少一种有机酸和至少一种无机酸。优选地，所述无机酸为中等强度以上的酸。 30

在优选的实施方式中，所述有机酸可以选自草酸、丙二酸、丁二酸（琥珀酸）、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、水杨酸等。

在优选的实施方式中，所述中等强度以上的无机酸可以选自磷酸、盐酸、硝酸、硫酸等。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，所述有机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比可以为约(0.02-0.10):1，优选为约5 (0.02-0.05):1 或约(0.05-0.08):1。

在优选的实施方式中，在所述步骤(4)中，所述无机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比可以为约(0.01-0.06):1，优选为约(0.02-0.05):1。

在优选的实施方式中，所述步骤(4)的孔道清理改性可以分两步进行，先用中等强度以上的无机酸与分子筛接触反应，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；然后将该处理后得到的分子筛与有机酸接触，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。

在优选的实施方式中，所述步骤(5)进一步包括将步骤(4)得到的酸处理后的改性 Y 型分子筛与含有磷化合物的溶液接触反应。

在进一步优选的实施方式中，所述磷化合物可以选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等中的一种或多种。

在进一步优选的实施方式中，在所述步骤(5)中，所述溶液中水的质量与所述酸处理后的分子筛的质量比为约(2-5):1，优选为约(3-4):1。

在优选的实施方式中，在所述步骤(5)中，磷（以 P_2O_5 计）与所述酸处理后的分子筛的质量比为约(0.0005-0.10):1，优选约(0.001-0.06):1。

在优选的实施方式中，在所述步骤(5)中，所述磷改性处理的温度可以为约 15-100℃，优选为约 30-95℃，处理时间可以为约 10-100 分钟。

在优选的实施方式中，所述步骤(5)进一步包括将酸处理后的改性 Y 型分子筛与所述溶液在约 15-100℃下反应约 10-100 分钟，然后过滤，洗涤；可用分子筛质量约 5-15 倍的水，例如去离子水进行洗涤。

在优选的实施方式中，步骤(6)所用的锌盐可以是硝酸锌或氯化锌。

在优选的实施方式中，所述步骤(6)进一步包括将锌盐配成溶液，所使用的锌盐（以 ZnO 计）与分子筛的重量比为约(0.5-5.0):100，锌盐溶液的浓度可以为约 0.020-0.080 克/毫升。

在优选的实施方式中，步骤(6)的浸渍温度为约 10-60℃。任选地，

浸渍后的分子筛可在 130℃ 的温度下烘干约 5 小时，然后进行焙烧，焙烧温度可以为约 350-600℃，焙烧时间可以为约 1-4 小时。

在本公开的一种具体实施方式中，制备改性 Y 型分子筛的方法包括以下步骤：

- 5 (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，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℃ 的条件下进行约 30-120 分钟；
- (2) 将氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在约 350-480℃ 温度和含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛下焙烧约 4.5-7 小时，
10 干燥，得到水含量低于约 1wt% 的晶胞常数降低的 Y 型分子筛，其晶胞常数为约 2.450-2.462nm；
- (3) 将所述水含量低于约 1wt% 的晶胞常数降低的 Y 型分子筛与经加热汽化的 SiCl₄ 气体接触，其中 SiCl₄:水含量低于约 1wt% 的晶胞常数降低的 Y 型分子筛（以干基计）的质量比为约(0.1-0.7):1，在温度为
15 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) 对步骤(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，先将将所述气相超稳处理的改性 Y 型分子筛与中等强度
20 以上的无机酸以及水混合，在约 80-99℃ 下接触约 60-120 分钟；然后，加入有机酸，在约 80-99℃ 下接触约 60-120 分钟，经过滤、任选的洗涤和任选的干燥，得到酸处理后的改性 Y 型分子筛；其中，有机酸与以干基计的分子筛的质量比为约(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质量比为约(0.01-0.05):1，水与分子筛的质量比为约(5-20):1；
- 25 (5) 将酸处理后的改性 Y 型分子筛加入含有磷化合物的溶液中，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，溶液中的水与分子筛的质量比为约 2-5，磷（以 P₂O₅ 计）与分子筛的质量比为约(0.005-0.10):1；以及
- (6) 将步骤(5)得到的改性 Y 型分子筛用锌盐溶液浸渍，浸渍温度
30 为约 10-60℃，浸渍后的分子筛先在约 130℃ 烘干约 5 小时，然后在约 350-600℃ 下焙烧约 1-4 小时，得到所述改性 Y 分子筛。

本公开提供的改性 Y 型分子筛的制备方法，可以制备高热稳定性

及高水热稳定性，且富含二级孔的高硅 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。并且，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。

包含本公开方法制得的改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂，用于
5 加氢 LCO 催化裂化，具有高的 LCO 转化效率（即 LCO 有效转化率高）、较低的焦炭选择性、更高的且富含 BTX 的汽油收率，以及具有更高的乙烯和丙烯的总收率。

在第三方面，本公开提供了一种催化裂化催化剂，以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂包含约 10-50wt% 的改性 Y 型分子筛、
10 粘结剂和粘土，其中所述改性 Y 型分子筛为根据本公开的改性 Y 型分子筛或者通过本公开的方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

在优选的实施方式中，以干基计，所述催化剂的改性 Y 型分子筛的含量可以为约 10-50wt%，优选为约 15-45wt%，更优选为约 25-40wt%，例如具体可以为约 25wt%、30wt%、40wt% 等。

15 在优选的实施方式中，所述粘土可以是适合用作裂化催化剂组分的粘土中的一种或多种，例如选自高岭土、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、膨润土等。优选地，以干基计，催化剂中粘土的含量为约 10-80wt%，优选为约 20-55wt% 或约 30-50wt%。

20 在优选的实施方式中，所述粘结剂为氧化铝粘结剂。优选地，所述催化剂中氧化铝粘结剂的含量可以为约 10-40wt%，优选为约 20-35wt%。

在优选的实施方式中，所述氧化铝粘结剂可以是裂化催化剂常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，
25 可以选自 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）、铝溶胶等。优选为拟薄水铝石和铝溶胶。

在优选的实施方式中，所述催化剂含有以氧化铝计约 2-15wt%、优选约 3-10wt% 的铝溶胶，和以氧化铝计约 10-30wt%、优选约 15-25wt%
30 的拟薄水铝石。

在优选的实施方式中，所述催化剂还可以含有所述改性 Y 型分子筛以外的其它分子筛，以催化剂的质量为基准，以干基计，其它分子

筛的含量可以为约 0-40wt%，优选为约 0-30wt%，更优选为约 1-20wt%。

在进一步优选的实施方式中，所述其它分子筛可以是催化裂化催化剂中常用的分子筛，例如具有 MFI 结构沸石、Beta 沸石、其它 Y 型沸石、非沸石分子筛的一种或多种。优选地，以干基计，其它 Y 型沸石的质量不超过所述催化剂质量的约 40%，可以为约 0-40wt%，优选为约 1-20wt%。

在优选的实施方式中，所述其它 Y 型沸石例如可以为 REY、REHY、DASY、SOY、PSRY 中的一种或多种；MFI 结构沸石例如可以为 HZSM-5、ZRP、ZSP 中的一种或多种；Beta 沸石例如 H β ，非沸石分子筛例如可以为磷酸铝分子筛（AIPO 分子筛）、硅铝磷分子筛（SAPO 分子筛）中的一种或多种。

本公开提供的催化裂化催化剂，含有热和水热稳定性高的改性 Y 型分子筛，具有较高的水热稳定性。此外，本公开提供的催化裂化催化剂以同时具备强的裂化能力及较弱的氢转移性能的高稳定性的改性分子筛作为活性组元，能够强化裂化反应，控制氢转移反应，用于加氢 LCO 催化裂化时，具有高的 LCO 转化效率，较低的焦炭选择性、以及更高的且富含 BTX 的汽油收率，并且气体产物中含有较多的乙烯和丙烯。

在第四方面，本公开提供了一种制备催化裂化催化剂的方法，包括如下步骤：提供改性 Y 型分子筛，形成包括所述改性 Y 型分子筛、粘结剂、粘土和水的浆液，以及喷雾干燥，任选洗涤和任选干燥，得到所述催化裂化催化剂，其中所述提供改性 Y 型分子筛包括提供根据本公开的改性 Y 型分子筛，或者按照本公开的方法制备改性 Y 型分子筛。

除了所述提供改性 Y 型分子筛的步骤之外，本公开的催化剂制备方法的其它步骤可参考现有方法，例如按照中国专利申请公开 CN1098130A 和 CN1362472A 所记载的方法进行。

本公开提供的催化剂的制备方法中，所述喷雾干燥、洗涤和干燥可以采用现有技术，本发明没有特殊要求。

在第五方面，本公开提供了根据本公开的改性 Y 型分子筛在烃类原料，特别是加氢轻循环油，的催化裂化反应中的应用，包括在催化裂化条件下使所述烃类原料与包含所述改性 Y 型分子筛的催化裂化催

化剂接触。

在第六方面，本公开提供了根据本公开的催化裂化催化剂在烃类原料，特别是加氢轻循环油，的催化裂化反应中的应用，包括在催化裂化条件下使所述烃类原料与所述催化裂化催化剂接触。

- 5 在第七方面，本公开提供了一种用于加工加氢轻循环油（加氢 LCO）的催化裂化方法，包括在催化裂化条件下，使所述加氢 LCO 与本公开的催化裂化催化剂或者包含本公开的改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂接触的步骤。

根据本公开，优选地，所述催化裂化条件可以包括：反应温度为
10 约 500-610℃，重时空速为约 2-16h⁻¹，剂油重量比为 3-10。

在优选的实施方式中，所述加氢 LCO 可以具有以下性质：密度（20℃）为约 0.850-0.920g/cm³，H 含量为约 10.5-12wt%，S 含量<50μg/g，N 含量<10μg/g，总芳烃含量为约 70-85wt%，多环芳烃含量≤15wt%。

在某些优选实施方式中，本公开提供了以下的技术方案：

- 15 A1、一种改性 Y 型分子筛，其中，稀土含量以氧化稀土计为约 4-11wt%，钠含量以氧化钠计为不超过约 0.5wt%，锌含量以氧化锌计为约 0.5-5wt%，磷含量以五氧化二磷计为约 0.05-10wt%，骨架硅铝比以 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比计为约 7-14，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分
20 比为约 20-40%。

A2、根据项目 A1 所述的分子筛，其中，所述总孔体积为约 0.36-0.48mL/g。

- A3、根据项目 A1 或 A2 所述的分子筛，其中，所述稀土含量为约 4.5-10wt%，所述钠含量为约 0.05-0.3wt%，所述磷含量为约 0.1-6wt%，
25 晶胞常数为约 2.442-2.451nm，骨架硅铝比为约 8.5-12.6。

A4、根据项目 A3 所述的分子筛，其中，所述非骨架铝含量占所述总铝含量的百分比为约 5-9.5%。

A5、根据项目 A3 所述的分子筛，其中，所述孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占所述总孔体积的百分比为约 28-38%。

- 30 A6、根据项目 A1 或 A2 所述的分子筛，其中，用吡啶吸附红外法在 350℃测定，B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50。

A7、一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括如下步骤：

- (1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液进行离子交换;
- (2) 将离子交换后的分子筛进行焙烧;
- (3) 将水热超稳改性的分子筛与四氯化硅反应;
- (4) 将与四氯化硅反应后的分子筛进行酸处理;
- 5 (5) 将酸处理后的分子筛进行磷改性处理; 以及
- (6) 将磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍。

A8、根据项目 A7 所述的方法, 其中, 所述步骤(1)中, 离子交换的交换温度为约 15-95℃, 交换时间为约 30-120 分钟, 所述 NaY 分子筛、稀土盐、水的质量比为约 1 : (0.01-0.18) : (5-20), 所述 NaY 分子筛
10 的质量以干基计, 所述稀土盐的质量以氧化稀土计。

A9、根据项目 A7 述的方法, 其中, 所述步骤(2)的焙烧在 350-480℃、水蒸汽含量为约 30-90 体积%的气氛下进行, 焙烧时间为约 4.5-7 小时。

A10、根据项目 A7 所述的方法, 其中, 所述步骤(3)中, 反应温度
15 为约 200℃-650℃, 反应时间为约 10 分钟至约 5 小时, 所述四氯化硅与所述水热超稳改性的分子筛的质量比为约(0.1-0.7):1, 所述水热超稳改性的分子筛的质量以干基计。

A11、根据项目 A7 所述的方法, 其中, 所述步骤(4)中, 所述酸处理的温度为约 60-100℃, 处理时间为约 1-4 小时。

20 A12、根据项目 A7 所述的方法, 其中, 所述酸处理包括将所述气相超稳改性的分子筛在水中与酸反应, 所述酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.15):1, 所述水与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(5-20):1, 所述气相超稳改性的分子筛的质量以干基计。

A13、根据项目 A12 所述的方法, 其中, 所述酸包括有机酸和无
25 机酸中的一种或多种, 所述无机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.05):1, 所述有机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.02-0.10):1。

A14、根据项目 A13 所述的方法, 其中, 所述有机酸选自草酸、丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及水杨酸中
30 的一种或多种; 所述无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸及硫酸中的一种或多种。

A15、根据项目 A7 所述的方法, 其中, 所述步骤(5)中, 进行磷改

性处理的温度为约 15-100℃，时间为约 10-100 分钟。

A16、根据项目 A7 所述的方法，其中，所述步骤(5)中，用于进行磷改性处理的磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种或多种。

5 A17、根据项目 A7 所述的方法，其中，所述步骤(6)包括将浸渍后的分子筛进行焙烧，浸渍温度为约 10-60℃，焙烧温度为约 350-600℃，焙烧时间为约 1-4 小时。

B1、一种用于加工加氢 LCO 的催化裂化催化剂，包括改性 Y 型分子筛；在所述改性 Y 型分子筛中，稀土含量以氧化稀土计为约 4-11wt%，
10 钠含量以氧化钠计为不超过约 0.5wt%，锌含量以氧化锌计为约 0.5-5wt%，磷含量以五氧化二磷计为约 0.05-10wt%，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7-14，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，该改性 Y 型分子筛的孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占该改性 Y 型分子筛的总孔体积的百分比为约 20-40%。

15 B2、根据项目 B1 所述的催化剂，其中，所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g。

B3、根据项目 B1 所述的催化剂，其中，在所述改性 Y 型分子筛中，所述稀土含量为约 4.5-10wt%，所述钠含量为约 0.05-0.3wt%，所述锌含量为约 0.1-5wt%，所述磷含量为约 0.1-6wt%，晶胞常数为约
20 2.442-2.451nm，骨架硅铝比为约 8.5-12.6。

B4、根据项目 B1 所述的催化剂，其中，在所述改性 Y 型分子筛中，所述非骨架铝含量占所述总铝含量的百分比为约 5-9.5%。

B5、根据项目 B1 所述的催化剂，其中，在所述改性 Y 型分子筛中，所述孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占所述总孔体积的百分比
25 为约 28-38%。

B6、根据项目 B1 或 2 所述的催化剂，其中，在所述改性 Y 型分子筛中，用吡啶吸附红外法在 350℃测定，B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50。

B7、根据项目 B1 所述的催化剂，包括 10-50wt%的所述改性 Y 型
30 分子筛、粘结剂和粘土。

B8、一种用于加工加氢 LCO 的催化裂化催化剂的制备方法，包括制备活性组分改性 Y 型分子筛的步骤，所述制备活性组分改性 Y 型分

子筛的步骤包括:

- (1) 将 NaY 分子筛与稀土盐溶液进行离子交换;
- (2) 将离子交换后的分子筛进行焙烧;
- (3) 将水热超稳改性的分子筛与四氯化硅反应;
- 5 (4) 将与四氯化硅反应后的分子筛进行酸处理;
- (5) 将酸处理后的分子筛进行磷改性处理; 以及
- (6) 将磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍。

B9、根据项目 B8 所述的方法, 其中, 所述步骤(1)中, 离子交换的交换温度为约 15-95℃, 交换时间为约 30-120 分钟, 所述 NaY 分子筛、稀土盐、水的质量比为约 1 : (0.01-0.18) : (5-20), 所述 NaY 分子筛的质量以干基计, 所述稀土盐的质量以氧化稀土计。

B10、根据项目 B8 所述的方法, 其中, 所述步骤(2)的焙烧在 350-480℃、水蒸汽含量为约 30-90 体积%的气氛下进行, 焙烧时间为约 4.5-7 小时。

15 B11、根据项目 B8 所述的方法, 其中, 所述步骤(3)中, 反应温度为约 200℃-650℃, 反应时间为约 10 分钟至约 5 小时, 所述四氯化硅与所述水热超稳改性的分子筛的质量比为约(0.1-0.7):1, 所述水热超稳改性的分子筛的质量以干基计。

B12、根据项目 B8 所述的方法, 其中, 所述步骤(4)中, 所述酸处理的温度为约 60-100℃, 处理时间为约 1-4 小时。

B13、根据项目 B8 所述的方法, 其中, 所述酸处理包括将所述气相超稳改性的分子筛在水中与酸反应, 所述酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.15):1, 所述水与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(5-20):1, 所述气相超稳改性的分子筛的质量以干基计。

25 B14、根据项目 B13 所述的方法, 其中, 所述酸包括有机酸和无机酸中的一种或多种, 所述无机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.05):1, 所述有机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.02-0.10):1。

B15、根据项目 B14 所述的方法, 其中, 所述有机酸选自草酸、丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及水杨酸中的一种或多种; 所述无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸及硫酸中的一种或多种。

B16、根据项目 B8 所述的方法，其中，所述步骤(5)中，进行磷改性处理的温度为约 15-100℃，时间为约 10-100 分钟。

B17、根据项目 B8 所述的方法，其中，所述步骤(5)中，用于进行磷改性处理的磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵
5 中的一种或多种。

B18、根据项目 B8 所述的方法，其中，所述步骤(6)包括将浸渍后的分子筛进行焙烧，浸渍温度为约 10-60℃，焙烧温度为约 350-600℃，焙烧时间为约 1-4 小时。

B19、根据项目 B8 至 18 中任一项所述的方法，包括将 10-50wt%
10 的所述改性 Y 型分子筛、粘结剂、粘土和水形成浆液，经喷雾干燥，制得所述催化剂。

B20、一种加工加氢 LCO 的催化裂化方法，包括在催化裂化条件下，将加氢 LCO 与项目 B1 至 7 中任一项所述的催化剂接触的步骤；其中，所述催化裂化条件包括：反应温度为约 500-610℃，重时空速为
15 约 2-16h⁻¹，剂油比重量为约 3-10。

实施例

下面的实施例将对本公开予以进一步的说明，但并不因此而限制本公开。

20 原料

在下述的实施例和对比例中，所使用的 NaY 分子筛（也称 NaY 沸石）为中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司提供，其氧化钠含量为 13.5wt%，骨架硅铝比（SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比）为 4.6，晶胞常数为 2.470nm，相对结晶度为 90%。

25 氯化稀土和硝酸稀土为北京化工厂生产的化学纯试剂；硝酸锌或氯化锌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 61wt%；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 76wt%；铝溶胶由中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司提供，其中氧化铝含量为 21wt%。

30 对比例和实施例中所用化学试剂未特别注明的，均为市售产品，其规格为化学纯。

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 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 年出版, 第 412-415 页) 测定。

分子筛的骨架硅铝比由下式计算而得:

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

其中, a_0 为晶胞常数, 单位为 nm。

10 分子筛的总硅铝比是依据 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。

晶格崩塌温度由差热分析法 (DTA) 测定。

在各对比例和实施例 15 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 350℃ 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
20 温至 350℃, 抽真空至 10^{-3}Pa 下脱附 30min, 降至室温摄谱, 扫描波数范围: $1400\text{-}1700\text{cm}^{-1}$, 获得样品经 350℃ 脱附的吡啶吸附红外光谱图。根据吡啶吸附红外光谱图中 1540cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 特征吸附峰的强度, 得到分子筛中强的 Brønsted 酸中心 (B 酸中心) 与 Lewis 酸中心 (L 酸中心) 的相对量。

25 在各对比例和实施例 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 年出版, 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。

30 以下的实施例 1-3 为根据本发明的改性 Y 型分子筛和催化裂化催化剂的制备实施例。

实施例 1

将 2000Kg (干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型分子筛 (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 水的一次交换罐中于 25°C 下搅拌均匀后再加入 600L RECl_3 溶液 (RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L, RE 是 La 和 Ce 的混合稀土, 以稀土氧化物质量计 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3=3:2$), 搅拌 60 分钟后, 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 7.0wt%, 晶胞常数为 2.471nm。

之后, 将上述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛送入焙烧炉进行改性: 控制物料气氛温度 390°C 、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°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 1wt%; 得到晶胞常数降低的 Y 型分子筛, 其晶胞常数为 2.455nm。

然后, 直接将上述晶胞常数降低的 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 型分子筛的质量比 = 0.5:1, 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 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料质量为 2000Kg (干基重), 搅拌均匀, 之后, 缓慢加入浓度为 10wt% 的盐酸 0.6m^3 , 并升温至 90°C , 继续搅拌 60 分钟; 然后, 加入 140 Kg 柠檬酸, 90°C 下继续搅拌 60 分钟之后, 过滤, 洗涤。

将酸处理后的分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的溶液中, 分子筛的加入量为: 磷 (以 P_2O_5 计) 与分子筛的质量比为 0.04:1, 并且, 水与分子筛的质量比为 2.5:1, 在 50°C 的条件下反应 60 分钟, 过滤, 洗涤。

在所得滤饼中缓慢加入 2300 毫升浓度为 0.020 克/毫升的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍 4 小时, 浸渍后的分子筛先在 130°C 烘干 5 小时, 然后进行焙烧, 焙烧条件 400°C 下焙烧 3 小时, 得到富含二级孔的含稀土、磷及锌的改性 Y 分子筛, 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、晶格崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100nm）的二级孔占总二级孔（2-100nm）的百分数、总二级孔体积。

将 SZ-1 在裸露状态经 800℃、1atm、100%水蒸气老化 17 小时后，
5 用 XRD 的方法分析 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度保留率，结果见表 2，其中：

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

10 取 714.5 克氧化铝含量为 21wt% 的铝溶胶加入 1565.5 克去离子水中，开启搅拌，加入 2763 克固含量为 76wt% 的高岭土分散 60 分钟。
取 2049 克氧化铝含量为 61wt% 的拟薄水铝石加入 8146 克去离子水中，在搅拌状态下加入 210ml 化学纯的盐酸（HCl 含量 36wt%），酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液，然后加入磨细的 SZ-1 分子筛 1500
15 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 SC-1。

其中以干基计，所得到的 SC-1 催化剂中含有 SZ-1 分子筛 30wt%，高岭土 42wt%，拟薄水铝石 25wt%，铝溶胶 3wt%。

实施例 2

20 将 2000Kg（干基重）骨架 SiO₂/Al₂O₃ 为 4.6 的 NaY 型分子筛（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 去离子水的一次交换罐中，于 90℃ 下，搅拌均匀后再加入 800L RECl₃ 溶液（RECl₃ 溶液中的稀土浓度以 RE₂O₃ 计为 319g/L，RE 是 La 和 Ce 的混合稀土，以稀土氧化物质量计 La₂O₃:Ce₂O₃=3:2），搅拌 60 分钟；
25 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 5.5wt%，晶胞常数为 2.471nm。

之后，将上述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛送入焙烧炉，在温度（气氛温度）450℃、80%水蒸汽气氛下焙烧
30 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℃，焙烧气氛为干燥空气气氛，焙烧时间 2 小时，使分子筛的

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 2.461nm。

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
5 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 型分子筛的质量比 = 0.25:1，分子筛的进料量为 800kg/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 20m³ 的去离子水，加入二次交换罐中的
10 分子筛物料质量为 2000Kg（干基重），搅拌均匀，之后，缓慢加入浓度为 7wt% 的硫酸溶液 0.9m³，并升温至 93℃，搅拌 80 分钟；然后，加入 70Kg 柠檬酸和 50Kg 酒石酸，93℃ 下继续搅拌 70 分钟之后，过滤，洗涤。

将酸处理后的分子筛滤饼直接加入到含有磷酸氢二铵的溶液中，
15 分子筛的加入量为：磷（以 P₂O₅ 计）与分子筛的质量比为 0.03:1，并且，水与分子筛的质量比为 3.0:1，在 60℃ 的条件下反应 50 分钟，过滤，洗涤。

然后在滤饼中缓慢加入 2300 毫升浓度为 0.030 克/毫升的 ZnCl₂ 溶液浸渍 4 小时，浸渍后的分子筛先在 130℃ 烘干 5 小时，然后进行焙烧，
20 焙烧条件 380℃ 下焙烧 3.5 小时，得到富含二级孔的含稀土、磷及锌的改性超稳 Y 分子筛，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、晶格崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8~100nm）的二级孔占总二级孔（2~100nm）的百分数、总二级孔体积。

25 将 SZ-2 在裸露状态经 800℃、17 小时 100% 水蒸气老化后，用 XRD 的方法分析了 SZ-2 老化前后的分子筛的相对结晶度并计算了老化后的相对结晶度保留率，结果见表 2。

取 714.5 克氧化铝含量为 21 质量 % 的铝溶胶加入 1565.5 克去离子水中，开启搅拌，加入 2763 克固含量为 76wt% 的高岭土分散 60 分钟。
30 取 2049 克氧化铝含量为 61wt% 的拟薄水铝石加入 8146 克去离子水中，在搅拌状态下加入 210ml 化学纯的盐酸（HCl 含量 36wt%），酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液，然后加入磨细的 SZ-2 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 SC-2。

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

5 实施例 3

将 2000Kg（干基重）骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型分子筛（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 去离子水的一次交换罐中于 95°C 下搅拌均匀，然后再加入 570L RECl_3 溶液（ RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L，RE 是 La 和 Ce 的混合稀土，以稀土氧化物质量计 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3=3:2$ ），搅拌 60 分钟
10 后，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 7.5wt%，晶胞常数为 2.471nm。

之后，将上述氧化钠含量降低的含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛送入焙烧炉进行水热改性，水热改性条件：焙烧温度 470°C ，含
15 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°C ，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 2.458nm。

20 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： SiCl_4 :Y 型分子筛的质量比 = 0.45:1，分子筛的进料量为 800kg/小时，反应温度为 400°C 。

25 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 的去离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料质量为 2000Kg（干基重），搅拌均匀，之后，缓慢加入硝酸浓度为 5wt% 的硝酸溶液 1.2m^3 ，并升温至 95°C ，搅拌 90 分钟；然后，加入 90 Kg 柠檬酸和 40Kg 草酸， 93°C 下搅拌 70 分钟之后，过滤，
30 洗涤。

将酸处理后的分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的溶液中，分子筛的加入量为：磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的质量比为 0.015:1，并且，

水与分子筛的质量比为 2.8:1, 在 70℃ 的条件下反应 30 分钟, 过滤, 洗涤。

然后, 在滤饼中缓慢加入 2500 毫升浓度为 0.070 克/毫升的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍 4 小时浸渍后的分子筛先在 130℃ 烘干 5 小时, 然后
5 进行焙烧, 焙烧条件 500℃ 下焙烧 2 小时, 得到富含二级孔的含稀土、磷及锌的改性超稳 Y 分子筛, 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、晶格崩塌温度、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。

10 将 SZ-3 在裸露状态经 800℃、17 小时 100% 水蒸气老化后, 用 XRD 的方法分析 SZ-3 老化前后的分子筛的相对结晶度并计算了老化后的相对结晶度保留率, 结果见表 2。

取 714.5 克氧化铝含量为 21wt% 的铝溶胶加入 1565.5 克去离子水中, 开启搅拌, 加入 2763 克固含量为 76wt% 的高岭土分散 60 分钟。

15 取 2049 克氧化铝含量为 61wt% 的拟薄水铝石加入 8146 克去离子水中, 在搅拌状态下加入 210ml 化学纯的盐酸 (HCl 含量 36wt%), 酸化 60 分钟后加入分散好的高岭土浆液, 然后加入磨细的 SZ-3 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 SC-3。

20 其中以干基计, 所得到的 SC-3 催化剂中含有 SZ-3 分子筛 30wt%, 高岭土 42wt%, 拟薄水铝石 25wt%, 铝溶胶 3wt%。

以下的对比例 1-3 为非本发明的改性 Y 型分子筛和催化裂化催化剂的制备实施例。

对比例 1

25 取 2000 克 NaY 分子筛 (干基) 加入到 20 升去离子水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 (温度 650℃、100% 水蒸汽下焙烧 5 小时)。

之后, 加入到 20 升去离子水中搅拌使其混合均匀, 加入 1000 克
30 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 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 (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的水

热超稳 Y 型分子筛，记为 DZ-1。

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

- 5 将 DZ-1 在裸露状态经 800℃、17 小时 100%水蒸气老化后，用 XRD 的方法分析了 DZ-1 老化前后的分子筛的相对结晶度并计算了老化后的相对结晶度保留率，结果见表 2。

将 DZ-1 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
10 剂，所制备的催化裂化催化剂记为 DC-1（参考实施例 1 的制备方法）。

其中，所得到的 DC-1 催化剂中含有 DZ-1 分子筛 30wt%，高岭土 42wt%，拟薄水铝石 25wt%，铝溶胶 3wt%。

对比例 2

- 取 2000 克 NaY 分子筛（干基）加入到 20 升去离子水中搅拌使其
15 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，水热改性处理的条件：温度 650℃、100%水蒸汽下焙烧 5 小时。

之后，加入到 20 升去离子水中搅拌使其混合均匀，加入 200ml 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液（以 RE_2O_3 计稀土盐溶液浓度为：319g/L，RE 是 La 和
20 Ce 的混合稀土，以稀土氧化物质量计 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3=3:2$ ）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（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、晶格崩塌温度、比表面积及较大孔径（孔径为 8-100nm）的二级孔占总二级孔（2-100nm）的百分数、总二级孔孔体积。

将 DZ-2 在裸露状态经 800℃、17 小时 100%水蒸气老化后，用 XRD 的方法分析了 DZ-2 老化前后的分子筛的相对结晶度并计算了老化后的
30 相对结晶度保留率，结果见表 2。

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(参考实施例 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 30wt%,高岭土 42wt%,拟薄水铝石 25wt%,铝溶胶 3wt%。

对比例 3

5 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 计稀土盐溶液浓度为: 319g/L , RE 是 La 和 Ce 的混合稀土,以稀土氧化物质量计 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3=3:2$),搅拌,升温至 $90-95^\circ\text{C}$ 保持 1 小时,然后过滤、洗涤。

10 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°C ,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: $\text{SiCl}_4:\text{Y}$ 型分子筛的质量比 = $0.4:1$,分子筛的进料量为 800kg/小时 ,反应温度为 580°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 的水,加入二次交换罐中的分子筛物料质量为 2000Kg (干基重),搅拌均匀,之后,缓慢加入 5wt%的硝酸 1.2m^3 ,并升温至 95°C ,继续搅拌 90 分钟;然后,加入 90 Kg 柠檬酸和 40Kg 草酸, 93°C 下继续搅拌 70 分钟之后,过滤,洗涤。

之后,将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸铵的溶液中,分子筛的加入量为:磷(以 P_2O_5 计)与分子筛的质量比为 $0.015:1$,并且,水与分子筛的质量比为 $2.8:1$,在 70°C 的条件下反应 30 分钟,过滤,洗涤,烘干,所得分子筛记为 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、晶格崩塌温度、比表面积及较大孔径(孔径为 $8\sim 100\text{nm}$)的二级孔占总二级孔($2\sim 100\text{nm}$)的百分数、总二级孔孔体积。

30 将 DZ-3 在裸露状态经 800°C 、17 小时 100%水蒸气老化后,用 XRD 的方法分析了 DZ-3 老化前后的分子筛的相对结晶度并计算了老化后的相对结晶度保留率,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(参考实施例 1 的制备方法)。

其中，所得到的 DC-3 催化剂中含有 DZ-3 分子筛 30wt%，高岭土 5 42wt%，拟薄水铝石 25wt%，铝溶胶 3wt%。

测试实施例

对实施例 1-3 制备的催化剂进行轻油微反活性评价。分别将实施例 1-3 制备的催化剂 SC-1、SC-2 以及 SC-3 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，评价结果列于表 3 中，
10 催化剂 SC-1、SC-2 及 SC-3 对应的测试实施例编号分别为测试实施例 1、测试实施例 2、测试实施例 3。

轻油微反活性评价方法：

采用 RIPP 92-90 的标准方法（见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版，第 263-268 页）
15 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℃ 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 %。

20 测试对比例

分别将对比例 1-3 制备的催化裂化催化剂 DC-1、DC-2 及 DC-3 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。评价方法见测试实施例部分，评价结果列于表 3 中，催化剂 DC-1、DC-2 及 DC-3 对应的测试对比例编号分别为测试对比例 1、测试对比
25 例 2、测试对比例 3。

应用实施例

将 SC-1、SC-2、SC-3 催化剂经 800℃、100%水蒸气气氛下老化 12 小时后，在小型固定流化床反应器 (ACE) 上评价其用于加工加氢 LCO 的催化裂化反应性能，裂化气和产品油分别收集由气相色谱分析。
30 催化剂装量为 9g，反应温度 500℃，重时空速为 16h^{-1} ，剂油质量比见表 5，ACE 实验的原料性质见表 4，评价结果见表 5。SC1、SC2、SC3 催化剂对应的应用实施例编号分别为应用实施例 1、应用实施例 2、应

用实施例 3。

其中, LCO 有效转化率/ $\%$ =100-柴油产率-干气产率-焦炭产率-重油产率。

应用对比例

- 5 将 DC-1、DC-2、DC-3 催化剂及中国专利申请公开 CN 104560187A 的实施例中所使用的 HAC 催化剂经 800℃、100%水蒸气气氛下老化 12 小时后, 在小型固定流化床反应器 (ACE) 上评价其用于加工加氢 LCO 的催化裂化反应性能, 评价方法同应用实施例部分, ACE 实验的原料性质见表 4, 评价结果列于表 5 中。DC1、DC2、DC3 催化剂及 HAC
- 10 催化剂对应的应用对比例编号分别为应用对比例 1、应用对比例 2、应用对比例 3、应用对比例 4。

其中, LCO 有效转化率/ $\%$ =100-柴油产率-干气产率-焦炭产率-重油产率

15

表 1 实施例 1-3 和对比例 1-3 所得分子筛的性质

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
分子筛编号	SZ-1	SZ-2	SZ-3	DZ-1	DZ-2	DZ-3
RE ₂ O ₃ 含量/wt%	5.8	8.6	6.3	0	2.7	6.2
Na ₂ O 含量/wt%	0.09	0.15	0.14	1.3	1.5	0.79
P ₂ O ₅ 含量/wt%	3.53	2.86	1.39	0	0	1.38
ZnO 含量/wt%	1.0	2.0	4.0			
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	2.442	2.45	2.445	2.446	2.453	2.444
结晶度/%	70.2	71.6	75.2	60.1	59.5	58.1
晶格崩塌温度/℃	1085	1067	1075	1038	1020	1047
比表面积/(m ² /g)	644	668	654	615	598	645
总孔体积/(mL/g)	0.413	0.393	0.385	0.349	0.322	0.329
微孔体积/(mL/g)	0.257	0.277	0.273	0.255	0.249	0.309
二级孔(2.0-100nm)孔体积/(mL/g)	0.156	0.116	0.112	0.094	0.073	0.020
孔径 2.0-100nm 的二级孔的孔体积 占总孔体积百分比/%	37.78	29.52	29.09	26.93	22.67	6.08
孔径 8.0-100nm 的二级孔的孔体积 占总二级孔(2.0-100nm)孔体积百 分比/%	75.15	68.17	59.73	18.35	16.24	1.15
B 酸/L 酸(强酸量比)	4.51	5.37	4.93	0.52	0.83	2.67

由表 1 可见,本公开提供的改性 Y 型分子筛,同时具备以下优点:
 氧化钠含量低,硅铝比较高时的非骨架铝含量较少,孔径为 2.0-100nm
 5 的二级孔的孔体积占总孔体积的百分比较高,并且,B 酸/L 酸(强的 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 2 实施例 1-3 和对比例 1-3 所得分子筛的老化测试结果

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℃/17 小时老化)	相对结晶度 保留率/%
实施例 1	SZ-1	70.3	40.41	57.48
实施例 2	SZ-2	71.8	37.31	51.96
实施例 3	SZ-3	75.3	44.16	58.65
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	58.1	21.01	36.16

由表 2 可知，本公开提供的改性 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，分子筛样品具有较高的相对结晶度 5 保留率，表明本公开提供的改性 Y 型分子筛具有高的水热稳定性。

表 3 测试实施例 1-3 和测试对比例 1-3 的测试结果

实施例编号	催化剂 编号	MA(初) (800℃/4h)	MA(平衡) (800℃/17h)	MA(平衡)/ MA(初)
测试实施例 1	SC1	85	73	85.88
测试实施例 2	SC2	86	71	82.56
测试实施例 3	SC3	84	71	84.52
测试对比例 1	DC1	41	18	43.90
测试对比例 2	DC2	52	29	55.77
测试对比例 3	DC3	80	59	73.75

表 4 应用实施例中所用加氢 LCO 的性质

项目	数值
碳含量，%	88.91
氢含量，%	11.01
20℃密度，kg/m ³	910.7
质谱烃质量组成，%	
链烷烃	10.1
总环烷烃	16.9
总单环芳烃	60.3
总双环芳烃	11.5
三环芳烃	1.2
总芳烃	73
胶质	0
总重量	100
氮含量，mg/L	0.9
硫含量，mg/L	49

表 5 应用实施例 1-3 和应用对比例 1-4 的实验结果

实施例编号	应用实施例 1	应用实施例 2	应用实施例 3	应用对比例 1	应用对比例 2	应用对比例 3	应用对比例 4
催化剂编号	SC-1	SC-2	SC-3	DC-1	DC-2	DC-3	HAC 催化剂
所用分子筛	SZ-1	SZ-2	SZ-3	DZ-1	DZ-2	DZ-3	
剂油比	5	5	5	9	8	5	5
产品分布/wt%							
干气	1.18	1.38	1.13	2.25	2.37	2.09	2.6
液化气	17.92	17.3	17.21	10.17	10.87	14.35	11.3
焦炭	1.23	1.22	1.01	4.46	4.65	3.1	3.9
汽油	57.49	57.06	58.02	45.24	45.78	46.83	45.1
柴油	20.53	21.51	21.14	34.76	34.02	30.51	34.5
重油	1.65	1.53	1.49	3.12	2.31	3.12	2.6
合计	100	100	100	100	100	100	100
汽油中的 BTX 产率 (苯+甲苯+二甲苯) wt%	40.31	39.59	41.22	25.43	26.10	26.79	24.2
LCO 有效转化率/%	75.41	74.36	75.23	55.41	56.65	61.18	56.4
乙烯+丙烯产率/%	6.45	6.31	6.13	3.25	3.48	4.32	3.62

由表 3 及表 5 所列的结果可知，以本公开提供的分子筛为活性组元制备的催化裂化催化剂，与对比例的催化剂相比，具有很高的水热
5 稳定性、明显更低的焦炭选择性、明显更高的汽油收率，汽油中 BTX（苯+甲苯+二甲苯）的产率显著提高，并且，气体产物中乙烯和丙烯的总收率提高。

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

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技

术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种改性 Y 型分子筛，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛的稀土含量以氧化稀土计为约 4-11wt%，钠含量以氧化钠计为不超过约 0.5wt%，锌含量以氧化锌计为约 0.5-5wt%，磷含量以五氧化二磷计为约 0.05-10wt%，骨架硅铝比以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计为约 7-14，非骨架铝含量占总铝含量的百分比不高于约 10%，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%。
2. 根据权利要求 1 所述的改性 Y 型分子筛，其中所述改性 Y 型分子筛具有以下特性中的一项或多项：
- 所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g；
- 所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm；
- 所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的百分比为约 5-9.5%；
- 所述改性 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 28-38%；
- 用吡啶吸附红外法在 350℃测得的所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值不低于约 3.50；
- 所述改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度不低于约 1060℃；
- 所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度不低于约 60%；和/或
- 所述改性 Y 型分子筛在 800℃、常压、100 体积%水蒸汽气氛下老化 17 小时后的相对结晶度保留率为约 38%以上。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性 Y 型分子筛，其中，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛的稀土含量为约 4.5-10wt%，钠含量为约 0.05-0.3wt%，磷含量为约 0.1-6wt%，晶胞常数为约 2.442-2.451nm，骨架硅铝比为约 8.5-12.6。
4. 一种改性 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：
- (1) 使 NaY 分子筛与稀土盐溶液接触进行离子交换反应，得到离子交换后的分子筛；
- (2) 对所述离子交换后的分子筛进行水热超稳改性处理，得到水热超稳改性的分子筛；
- (3) 使所述水热超稳改性的分子筛与气态 SiCl_4 接触反应进行气相

超稳改性, 得到气相超稳改性的分子筛;

(4) 使所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理, 得到酸处理后的分子筛;

(5) 使所述酸处理后的分子筛与磷化合物接触进行磷改性处理, 得到磷改性分子筛; 以及

(6) 将所述磷改性分子筛用锌盐溶液浸渍, 得到所述改性 Y 型分子筛。

5 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述步骤(1)进一步包括使 NaY 分子筛与稀土盐在水溶液中接触进行离子交换反应, 其中所述离子交换反应的条件包括:

交换温度为约 15-95℃, 交换时间为约 30-120 分钟, 所述 NaY 分子筛、稀土盐、水的质量比为约 1:(0.01-0.18):(5-20), 所述 NaY 分子筛的质量以干基计, 所述稀土盐的质量以氧化稀土计。

6. 根据权利要求 4 或 5 述的方法, 其中, 所述步骤(2)的水热超稳改性处理通过在约 350-480℃的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 小时来进行。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项所述的方法, 其中, 所述步骤(3)中, 反应温度为约 200℃-650℃, 反应时间为约 10 分钟至约 5 小时, SiCl_4 与所述水热超稳改性的分子筛的质量比为约(0.1-0.7):1, 所述水热超稳改性的分子筛的质量以干基计。

8. 根据权利要求 4-7 中任一项所述的方法, 其中, 所述步骤(4)中, 所述酸处理的温度为约 60-100℃, 处理时间为约 1-4 小时;

优选地, 所述步骤(4)进一步包括使所述气相超稳改性的分子筛与酸在水溶液中接触反应, 所述酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.15):1, 所述水溶液中的水与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(5-20):1, 所述气相超稳改性的分子筛的质量以干基计。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述酸包括有机酸和无机酸中的一种或多种, 所述无机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.001-0.05):1, 所述有机酸与所述气相超稳改性的分子筛的质量比为约(0.02-0.10):1;

优选地, 所述有机酸选自草酸、丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及水杨酸中的一种或多种; 和/或

优选地，所述无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸及硫酸中的一种或多种。

10. 根据权利要求 4-9 中任一项所述的方法，其中，所述步骤(5)中，进行磷改性处理的温度为约 15-100℃，时间为约 10-100 分钟；

5 优选地，用于进行磷改性处理的所述磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种或多种。

11. 根据权利要求 4-10 中任一项所述的方法，其中，所述步骤(6)进一步包括对浸渍后的分子筛进行焙烧，其中浸渍温度为约 10-60℃，焙烧温度为约 350-600℃，焙烧时间为约 1-4 小时。

10 12. 一种催化裂化催化剂，以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂包含约 10-50wt%的改性 Y 型分子筛、粘结剂和粘土；其中所述改性 Y 型分子筛为根据权利要求 1-3 中任一项所述的改性 Y 型分子筛或者通过权利要求 4-11 中任一项所述的方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

15 13. 根据权利要求 12 所述的催化裂化催化剂，其中，以干基计并以所述催化剂的重量为基准，所述催化剂包含约 10-50wt%的所述改性 Y 型分子筛、约 10-40wt%的粘结剂和约 10-80wt%的粘土；

20 优选地，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、膨润土，和它们的任意组合；和/或

优选地，所述粘结剂为选自氧化铝、水合氧化铝、铝溶胶，和它们的任意组合的氧化铝粘结剂，并且所述粘结剂的含量以氧化铝计。

25 14. 权利要求 1-3 中任一项所述的改性 Y 型分子筛在烃类原料的催化裂化反应中的应用，包括在催化裂化条件下使所述烃类原料与包含所述改性 Y 型分子筛的催化裂化催化剂接触。

15. 根据权利要求 14 所述的应用，其中所述烃类原料为加氢轻循环油，并且所述催化裂化条件包括：反应温度为约 500-610℃，重时空速为约 2-16h⁻¹，剂油比重量为约 3-10。