

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 17 日向中国专利局提交的申请
5 号为 201810942883.6、名称为“改性 Y 型分子筛及其制备方法和应用”
的专利申请的优先权；以及，申请人 2018 年 8 月 17 日向中国专利局
提交的申请号为 201810940965.7、名称为“催化裂化催化剂及其制备
方法和应用”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。

背景技术

15 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（BTX）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
20 口。

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
25 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
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
30 比较容易饱和为烷基苯和环烷基苯（茚满类、四氢萘类和茚类）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 0.74nm，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，本发明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具有更高的加氢 LCO 转化效率、更好的焦炭选择性及更高的富含 BTX 的汽油产率。

10 为了实现上述目的，在一个方面，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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4-11 重%，以 P_2O_5 计磷的含量为约 0.05-10 重%，以氧化钠计钠的含量不超过约 0.5 重%，以氧化物计活性元素的含量为约 0.1-5 重%，所述活性元素为镓和/或硼；所述改性 Y
15 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例为约 20-40%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm，晶格崩塌温度不低于约 1060℃；非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%，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 3.5。

20 在另一方面，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：

（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；

25 （2）使所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 h，得到缓和水热超稳改性的分子筛；

（3）使所述缓和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；

30 （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）使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触进行改性处

理，并经过焙烧，得到所述改性 Y 型分子筛，其中所述活性元素为镓和/或硼。

在另一方面，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，所述催化剂含有约 10-50 重 % 的改性 Y 型分子筛、
5 以氧化铝计约 10-40 重 % 的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重 % 的粘土，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
10 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 型分子筛制备方法通过对 Y 型分子筛进行稀土交换、水热超稳处理和气相超稳处理，结合酸处理对分子筛的孔道进行清理，并采用活性元素和磷元素进行改性，可以制得高结晶度、
15 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，可以使该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。所制备的分子筛中铝分布均匀，非骨架铝含量少，二级孔孔道畅通。

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
20 用于加工加氢 LCO 时，具有高的 LCO 转化效率和较低的焦炭选择性，并且具有更高的且富含 BTX 的汽油收率。

本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

25 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
30 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，ISBN: 7-03-001894-X，第 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。

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。

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。

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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4-11 重%，以 P_2O_5 计磷的含量为约 0.05-10 重%，以氧化钠计钠的含量不超过约 0.5 重%，以氧化物计活性元素的含量为约 0.1-5 重%，所述活性元素为镓和/或硼；所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例为约 20-40%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm，晶格崩塌温度不低于约 1060℃；非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%，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 3.5。

本公开的改性 Y 型分子筛的超稳化程度高，具有较高的结晶度，铝分布均匀，非骨架铝含量少，二级孔孔道畅通。该改性 Y 型分子筛用于加工加氢 LCO 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。

本公开的改性 Y 型分子筛含有稀土，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛以氧化物计的稀土含量可以为约 4-11 重%，优选为约 4.5-10 重%，例如 5-9 重%。

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，或者包括它们中两者、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。

本公开的改性 Y 型分子筛含有活性元素镓和/或硼，以所述分子筛的干基重量为基准，以氧化物计活性元素的含量（本文中也可简称活性元素氧化物的含量）可以为约 0.1-5 重%。在一优选实施方式中，所述活性元素为镓，以氧化镓计镓的含量（本文中也可简称氧化镓含量）可以为约 0.1-3 重%，进一步优选为约 0.5-2.5 重%；在另一优选实施方式中，所述活性元素为硼，以氧化硼计硼的含量（本文中也可简称氧化硼含量）可以为约 0.5-5 重%，进一步优选为约 1-4 重%；在又一优选实施方式中，所述活性元素为镓和硼，以氧化镓和氧化硼计，镓和硼的总含量为约 0.5-5 重%，优选 1-3 重%，其中以氧化镓计镓的含量

可以为约 0.1-2.5 重%，以氧化硼计硼的含量可以为约 0.5-4 重%。在上述优选的含量范围内，改性 Y 型分子筛催化 LCO 的转化效率更高，焦炭选择性更低且更有利于得到富含芳烃的汽油。

本公开的改性 Y 型分子筛含有改性元素磷，以进一步改善分子筛的焦炭选择性，以所述分子筛的干基重量为基准，以 P_2O_5 计的磷含量（本文中也可简称 P_2O_5 含量）为约 0.05-10 重%，例如为约 0.1-6 重%，优选为约 0.3-4 重%或 1-4 重%。

根据本公开，在某些实施方式中，所述改性 Y 型分子筛还可以含有少量钠，以所述分子筛的干基重量为基准，以氧化钠计钠的含量（本文中也可简称氧化钠含量）可以为约 0.05-0.5 重%，例如为约 0.1-0.4 重%，或约 0.05-0.3 重%。

根据本公开，所述改性 Y 型分子筛中的稀土、钠和活性元素的含量可以分别采用 X 射线荧光光谱法进行测定。

根据本公开，所述改性 Y 型分子筛的孔结构可以进一步优化，以取得更适宜的催化裂化反应性能。改性 Y 型分子筛的总孔体积可以优选为约 0.36-0.48mL/g，进一步优选为约 0.38-0.42 或 0.4-0.48mL/g；孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例可以为约 20%-40%，优选为约 28-38%，例如为约 25-35%。例如，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。在本公开中，可以按照 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。

本公开提供的改性 Y 型分子筛，为富含二级孔的含稀土超稳 Y 分子筛，分子筛中孔径为 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 2-5nm，较大孔径的二级孔的最可几孔径可以为约 6-20nm，优选为约 8-18nm。优选地，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例可以为约 28-38%，或约 25-35%。

在本公开的一种优选实施方式中，改性 Y 型分子筛的比表面积可以为约 600-670m²/g，例如为约 610-670m²/g 或 640-670m²/g 或 646-667m²/g。改性 Y 型分子筛的比表面积是指 BET 比表面积，比表面

积可以按照 ASTM D4222-98 标准方法测得。

根据本公开，所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数优选为约 2.440-2.455nm，例如为约 2.442-2.453nm 或 2.442-2.451nm 或 2.441-2.453nm。

- 5 根据本公开，改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度优选为约 1065-1085℃，更优选为约 1065-1083℃。

根据本公开，所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度可以为不低于约 70%，例如为约 70-80%，优选为约 70-76%。本公开的改性 Y 型分子筛具有较高的耐水热老化性能，在 800℃常压下经 100%水蒸气老化 17h
10 后，所述改性 Y 型分子筛经 XRD 测定的相对结晶度保留率为约 38%以上，例如为约 38-60%，或约 50-60%，或约 46-58%。

根据本公开，改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度可以由差热分析法 (DTA) 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) 可采用 RIPP145-90、RIPP146-90 标准方法 (见《石油化工分析
15 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。

根据本公开，所述改性 Y 型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。

- 20 根据本公开，所述改性 Y 型分子筛的总硅铝比可依据 X 射线荧光光谱法测定的 Si 与 Al 元素含量计算得到，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。

根据本公开，所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度保留率 = (老化样
25 品的相对结晶度/新鲜样品的相对结晶度) $\times 100\%$ 。

本公开的改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量较低，非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%，进一步优选为约 5-9.5%，或约 6-9.5%；以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (即 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比) 计，所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比可以为约 7-14，优选为约 8.5-12.6 或 9.2-11.4 或 7.8-12.6。

- 30 根据本公开，为了保证改性 Y 型分子筛具有适宜的表面酸中心类型和强度，所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值优选为约 3.5-6.5。在某些优选实施方式中，当活性元素为镓时，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 3.5，优选 3.5-6.5，例如为约 3.5-5.8 或 3.5-4.8；当活性元素为硼时，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 3.5，优选为约 3.5-6.5 或 3.5-4.8；当活性元素为镓和硼时，所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值优选为约 3.5-5.6，例如为约 3.7-5.4。所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值，即强的 B 酸酸量与强的 L 酸酸量之比，可以采用吡啶吸附红外法在 350℃ 时进行测量，其中，强酸量是指分子筛表面的强酸的总量，强酸是指采用吡啶吸附红外法在 350℃ 时进行测量所得到的酸。

10 在本公开的一种优选实施方式中，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4.5-10 重%，以 P_2O_5 计磷的含量为约 0.1-6 重%，氧化钠含量可以为约 0.05-3 重%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数可以为约 2.442-2.451 nm；以 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 计，所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比可以为约 15 8.5-12.6；所述活性元素为镓，以氧化镓计镓的含量为约 0.1-3 重%；或者所述活性元素为硼，以氧化硼计硼的含量为约 0.5-5 重%；或者所述活性元素为镓和硼，以氧化镓和氧化硼计镓和硼的总含量为约 0.5-5 重%。

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) 使所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 h，得到缓和水热超稳改性的分子筛；

25 (3) 使所述缓和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) 使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触进行改性处理，并经过焙烧，得到所述改性 Y 型分子筛，其中所述活性元素为镓

和/或硼。

在一具体实施方式中，本公开的方法包括以下步骤：

(1) 使 NaY 分子筛与稀土盐接触进行离子交换反应，并进行过滤和第一洗涤后，得到离子交换后的分子筛，以所述离子交换后的分子筛的干基重量为基准，所述离子交换后的分子筛的氧化钠含量不超过 9.5 重%；

(2) 使所述离子交换后的分子筛在温度为约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下进行第一焙烧约 4.5-7 h，得到缓和水热超稳改性的分子筛；

(3) 使所述缓和水热超稳改性的分子筛与气体 SiCl_4 接触反应，进行或不进行第二洗涤和第二过滤后，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) 采用磷化合物对所述酸处理后的分子筛进行磷改性处理，得到磷改性分子筛；

(6) 使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触进行改性处理，并经过干燥和第二焙烧后，得到所述改性 Y 型分子筛；所述活性元素为镓和/或硼。

本公开的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 型分子筛用于加工加氢 LCO 时，具有高的 LCO 转化效率，较低的焦炭选择性，以及更高的且富含芳烃的汽油收率。

本公开提供的改性 Y 型分子筛制备方法中，步骤 (1) 中将 NaY 分子筛与稀土盐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，离子交换反应的方法可以为本领域技术人员熟知的，例如，离子交换反应的方法可以包括：将 NaY 分子筛与水混合，搅拌下加入稀土盐和/或稀土盐水溶液进行离子交换反应，并进行过滤和洗涤。

在优选的实施方式中，步骤 (1) 中所用的水为去离子水；所述 NaY 分子筛，可以商购或者按照现有方法制备。在一种优选实施方式

中, 所述 NaY 分子筛晶胞常数可以为约 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%。

根据本公开, 所述离子交换反应的条件可以为本领域常规的反应
5 条件。优选地, 为了促进离子交换反应进行, NaY 分子筛与稀土溶液进行的离子交换反应中的交换温度可以为约 15-95℃, 优选为约 65-95℃; 交换时间可以为约 30-120min, 优选为约 45-90min; NaY 分子筛(以干基计): 稀土盐(以 RE_2O_3 计): H_2O 的重量比可以为约 1: (0.01-0.18): (5-20), 优选为约 1: (0.5-0.17): (6-14)。

10 在本公开的一种实施方式中, 可以按照 NaY 分子筛: 稀土盐: H_2O 为约 1: (0.01-0.18): (5-20) 的重量比将 NaY 分子筛、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 30-120min 进行稀土离子与钠离子的交换。其中, 将 NaY 分子筛、稀土盐和水形成混合物可以包括, 将 NaY 分子筛和水形成浆液, 然后在所述的浆液
15 中加入稀土盐和/或稀土盐的水溶液。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, 或还可以含有除 La、Ce、Pr 和 Nd 以外的稀土中的至少一种。

20 根据本公开, 步骤(1)所述的洗涤, 目的是洗去交换出的钠离子, 使用去离子水洗涤。优选地, 步骤(1)得到的离子交换后的分子筛的稀土含量以 RE_2O_3 计可以为约 4.5-13 重%, 例如为约 5.5-13 重%或 5.5-12 重%, 氧化钠含量不超过约 9.5 重%, 例如为约 5.5-9.5 重%, 晶胞常数为约 2.465-2.472nm。

25 本公开提供的改性 Y 型分子筛制备方法中, 步骤(2)中将含稀土的常规晶胞大小的 Y 型分子筛在约 350-480℃温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7h 进行处理。优选地, 步骤(2)所述的焙烧温度为约 380-460℃, 焙烧气氛为约 40-80 体积%水蒸汽气氛, 焙烧时间为约 5-6h。任选地, 所述的水蒸汽气氛中还可以含有其它气体, 例如
30 空气、氮气或氦气中的一种或多种。优选地, 步骤(2)得到的缓和水热超稳改性的分子筛, 其晶胞常数可以为约 2.450-2.462nm, 进一步优选地, 其固含量不低于约 99 重%。

根据本公开,所述的 30-90 体积%水蒸汽气氛是指气氛中含有体积含量为约 30-90%的水蒸气,其余为选自空气、氮气或氮气中的一种或多种,例如 30 体积%水蒸汽气氛可以是含有 30 体积%水蒸气和 70 体积%空气的气氛。

- 5 为了保证气相超稳改性的效果,本公开的一种实施方式中,在步骤(3)之前可以将分子筛进行干燥处理,以降低分子筛中的水含量,使步骤(3)中用于与 SiCl_4 接触的分子筛的含水量不超过 1 重%,干燥处理例如为在旋转焙烧炉或马弗炉中进行焙烧干燥。

- 本公开提供的改性 Y 型分子筛制备方法中,步骤(3)的接触反应
10 条件可以在较大范围内变化。为了进一步促进气相超稳处理效果,优选地, SiCl_4 与步骤(2)所得的所述缓和/水热超稳改性的分子筛(以干基计)的重量比可以为约 (0.1-0.7): 1,优选为约 (0.2-0.6): 1,所述接触反应的温度可以为约 200-650 $^{\circ}\text{C}$,优选为约 350-500 $^{\circ}\text{C}$,反应时间可以为约 10min 至 5h,优选为约 0.5-4h;步骤(3)可以进行或不进行
15 第二洗涤和第二过滤,第二过滤后可以干燥或不干燥,第二洗涤方法可以采用常规的洗涤方法,可用去离子水洗涤,目的是除去分子筛中残存的 Na^+ , Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物,洗涤方法可以包括:洗涤液 pH 值为约 2.5-5.0,洗涤温度可以为约 30-60 $^{\circ}\text{C}$,水的用量与未经洗涤的所述气相超稳改性的分子筛的重量比可以为约 (5-20): 1,优选为约
20 (6-15): 1。进一步地,所述洗涤可以使洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ , Cl^- 及 Al^{3+} 等离子。

- 本发明提供的改性 Y 型分子筛制备方法中,步骤(4)中,将步骤(3)得到的气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行反应,以进行孔道清理改性使二级孔畅通,简称孔道清理。在本公开的一种实施方式
25 中,所述的将步骤(3)得到的气相超稳改性的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,然后经任选的洗涤和任选的干燥,得到本发明提供的改性 Y 型分子筛。所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理的温度可以为约
30 60-100 $^{\circ}\text{C}$,优选为约 80-99 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为约 88-98 $^{\circ}\text{C}$;酸处理时间可以为约 1-4h,优选为约 1-3h;所述酸溶液可以包括有机酸和/或无机酸,酸溶液中的酸、酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改

性的分子筛的重量比可以为约 (0.001-0.15): (5-20): 1, 优选为约 (0.002-0.1): (8-15): 1 或 (0.01-0.05): (8-15): 1。任选地, 所述步骤 (4) 可以进一步包括对所得酸处理的分子筛进行洗涤, 其中洗涤的目的是除去分子筛中残存的 Na^+ , Cl^- 及 Al^{3+} 等可溶性副产物, 洗涤方法可以与步骤 (3) 的洗涤方法相同或不同, 例如可以包括: 洗涤液 pH 值为约 2.5-5.0, 洗涤温度可以为约 30-60°C, 水的用量与未经洗涤的酸处理的分子筛的重量比可以为约 (5-20): 1, 优选为约 (6-15): 1。进一步地, 所述洗涤可以使洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ , Cl^- 及 Al^{3+} 等离子。

10 在优选的实施方式中, 所述酸溶液 (酸的水溶液) 中的酸为至少一种有机酸和至少一种中等强度以上的无机酸。所述有机酸可以包括草酸, 丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸或水杨酸, 或者为它们中两者、三者或四者的组合, 所述中等强度以上的无机酸可以包括磷酸、盐酸、硝酸或硫酸, 或者为它们中两者、三者
15 或四者的组合。所述接触的温度优选为约 80-99°C, 例如约 85-98°C, 接触时间为约 60min 以上, 例如为约 60-240min 或 90-180min。所述的有机酸与分子筛的重量比优选为约 (0.02-0.05): 1; 所述中等强度以上的无机酸与分子筛的重量比优选为约 (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
20 约 (8-15): 1。

在某些优选的实施方式中, 步骤 (4) 的酸处理, 也称为孔道清理改性, 分两步进行, 其中先用无机酸优选中等强度以上的无机酸与所述气相超稳改性的分子筛进行第一接触, 其中中等强度以上的无机酸与分子筛的重量比可以为约 (0.01-0.05): 1, 例如为约 (0.02-0.05): 1,
25 水与分子筛的重量比优选为约 (5-20): 1, 例如为约 (8-15): 1, 接触反应的温度为约 80-99°C, 优选 90-98°C, 反应时间为约 60-120min; 然后将该处理后得到的分子筛与有机酸进行第二接触, 所述的有机酸与分子筛的重量比可以为约 (0.02-0.10): 1, 例如为约 (0.05-0.08): 1, 水与分子筛的重量比优选为约 (5-20): 1, 例如为约 (8-15): 1, 接触
30 反应的温度为约 80-99°C, 优选 90-98°C, 反应时间为约 60-120min。其中所述重量比中, 分子筛以干基计。

本公开提供的改性 Y 型分子筛制备方法中, 还包括在步骤 (5) 中

对步骤（4）得到的酸处理后的分子筛进行磷改性处理。可以采用磷化合物进行磷改性处理，以在分子筛中引入磷，所述磷改性处理通常包括将酸处理后的分子筛与含有磷化合物的溶液接触，所述接触通常在约 15-100℃，优选约 30-95℃下进行约 10-100min，然后过滤，洗涤。

- 5 其中，所述溶液中以 P_2O_5 计的磷、所述溶液中的水与所述分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): (2-5): 1，即所述溶液中的水与分子筛的重量比为约 (2-5): 1，优选约 (3-4): 1，磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): 1，优选约 (0.001-0.06): 1。所述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。
- 10 所述洗涤可以为例如用分子筛重量约 5-15 倍的水，例如去离子水进行洗涤。

- 在一种优选实施方式中，所述的磷改性处理条件为：将所述酸处理后的分子筛加入含有磷化合物的溶液中，在约 15-100℃的条件下反应约 10-100min，过滤，洗涤；其中，所述溶液中的水与分子筛的重量
- 15 比为约 (2-5): 1，优选约 (3-4): 1，磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): 1，优选约 (0.001-0.06): 1。

- 根据本公开的制备方法中，可以通过在步骤（6）中将磷改性后的分子筛与含有活性元素的溶液接触，进行交换和/或浸渍处理，以将活性元素负载在改性 Y 型分子筛上。为了便于提高交换和/或浸渍处理的效果，所述含有活性元素的溶液优选为镓盐的水溶液，或硼化合物的水溶液，或含有镓盐和硼化合物的水溶液，或者为它们中两者或三者的组合；所述与含活性元素的溶液接触可以进行一次或多次，以引入
- 20 需要量的活性元素。

- 可选地，步骤（6）中所述第二焙烧的条件包括：焙烧温度为约
- 25 350-600℃，焙烧时间为约 1-5 h。

- 在一种优选实施方式中，步骤（6）中，含有活性元素的溶液为镓盐的水溶液，磷改性后的分子筛与镓盐的水溶液接触，所述接触可以包括：使所述磷改性分子筛与镓盐的水溶液混合均匀后在约 15-40℃下静置约 24-36h。例如，可以将磷改性的分子筛加入到搅拌状态下的
- 30 $Ga(NO_3)_3$ 的溶液中浸渍镓组分，搅拌均匀后室温下静置约 24-36h；然后将含有磷改性的分子筛与 $Ga(NO_3)_3$ 的浆液再搅拌约 20min，使其混合均匀并进行干燥和第二焙烧。所述干燥可以是任何一种干燥方法，

例如闪蒸干燥、烘干、气流干燥。在一优选实施方式中，干燥方法例如为将浆液转移至旋转蒸发仪中进行水浴加热旋转蒸干。优选地，所述第二焙烧可以包括将上述蒸干的物料放入旋转焙烧炉中，于约450-600℃焙烧约2-5h，进一步优选约480-580℃焙烧约2.2-4.5h。

5 优选地，所述镓盐的水溶液可以为 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液或 GaCl_3 水溶液，优选为 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液。优选地，镓盐的水溶液中以氧化物计的镓、镓盐的水溶液中的水和以干基重量计的磷改性的分子筛的重量比可以为约 (0.001-0.03): (2-3): 1，优选为约 (0.005-0.025): (2.2-2.6): 1。

10 在另一优选实施方式中，步骤(6)中，含有活性元素的溶液为硼化合物的水溶液，磷改性后的分子筛与硼化合物的水溶液接触，所述接触可以包括：使所述磷改性后的分子筛升温至60-99℃后，在水溶液中与硼化合物接触混合1-2h，优选地，磷改性的分子筛升温至85-95℃后，在水溶液中与硼化合物接触混合1-1.5h。例如，可以将磷改性的分子筛加入到交换罐中与水混合形成浆液，然后将分子筛浆液升温至
15 85-95℃，随后加入硼化合物例如硼酸，搅拌混合1h后过滤，过滤后的分子筛进行干燥和第二焙烧。所述干燥可以是任何一种干燥方法，例如闪蒸干燥、烘干、气流干燥。在一种优选实施方式中，干燥方法例如为在120-140℃，烘干5-10h。优选地，第二焙烧条件为在约350-600
20 ℃下焙烧约1-4h。优选地，所述硼化合物可以包括含有正价硼离子的化合物，例如选自硼酸、硼酸盐、偏硼酸盐、多硼酸盐，或者它们中二者、三者或四者的组合。

优选地，分子筛浆液中的液固比即水与分子筛的重量比可以为约 (2.5-5): 1，优选为约 (2.8-4.5): 1；加入硼化合物的量以 B_2O_3 计
25 选为 B_2O_3 : 分子筛重量比为约 (0.5-4.5): 100，优选为约 (0.8-4.2): 100。

在又一优选实施方式中，步骤(6)中，含有活性元素的溶液为镓盐的水溶液和硼化合物的水溶液，磷改性分子筛分别与镓盐的水溶液和硼化合物溶液接触，所述接触可以包括：使所述磷改性分子筛升温
30 至85-95℃后，在第一水溶液中与硼化合物接触混合1-2h，过滤后将分子筛物料与含有镓盐的第二水溶液混合均匀后，在15-40℃下静置24-36h。例如，可以将磷改性分子筛加入到交换罐中与水混合形成浆液，

然后将分子筛浆液升温至 85-95℃，随后加入硼化合物，即在第一水溶液中与硼化合物接触，搅拌混合 1h 后过滤；然后将滤饼在搅拌中加入到 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液（即第二水溶液）中浸渍镓组分，含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液再搅拌 20min 使其混合均匀并进行干燥和第二焙烧。所述干燥
5 可以是任何一种干燥方法，例如闪蒸干燥、烘干、气流干燥。在一种优选实施方式中，干燥方法例如为将浆液转移至旋转蒸发仪中进行水浴加热旋转蒸干。优选地，第二焙烧可以包括将上述蒸干的物料放入旋转焙烧炉中，于约 450-600℃焙烧约 2-5h，进一步优选约 480-580℃焙烧约 2.2-4.5h。

10 优选地，所述第一水溶液中以氧化物计的硼、所述第一水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比可以为约 (0.005-0.03): (2.5-5): 1，所述第二水溶液中以氧化物计的镓、所述第二水溶液中的水和以干基重量计的所述分子筛物料的重量比可以为约 (0.001-0.02): (2-3): 1。

15 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：

(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，得到离子交换后的分子筛，该离子交换后的分子筛氧化钠含量降低、含稀土元素且具有常规的晶胞大小；所述离子交换通常在搅拌、
20 温度为约 15-95℃、优选约 65-95℃的条件下，进行约 30-120min；

(2) 将所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃的温度和含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛下焙烧约 4.5-7h，干燥，得到水含量低于约 1 重量%的缓和水热超稳改性的分子筛，该缓和水热超稳改性的分子筛的晶胞常数降低至约 2.450-2.462nm；

25 (3) 将所述缓和水热超稳改性的分子筛与经加热汽化的 SiCl_4 气体接触，其中 SiCl_4 : 所述缓和水热超稳改性的分子筛（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 10min 至约 5h，任选洗涤和任选过滤，得到气相超稳改性的分子筛；

(4) 将所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理改
30 性，其中，先将所述气相超稳改性的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 30min、例如约 60-120min；然后加入有机酸，在约 80-99℃、优选约 90-98℃下接

触至少约 30min、例如约 60-120min，经过滤、任选的洗涤和任选的干燥，得到酸处理后的分子筛；其中优选地，有机酸与以干基计的气相超稳改性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气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.01-0.05): 1，
5 水与气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (5-20): 1；

(5) 将所述酸处理后的分子筛加入含有磷化合物的溶液中，在约 15-100℃ 的条件下反应约 10-100min，过滤，洗涤，任选干燥，得到磷改性后的分子筛；其中，所述溶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
10 约 0.01-0.05；以及

(6) 将所述磷改性后的分子筛在搅拌中加入到 $Ga(NO_3)_3$ 的溶液中浸渍镓组分，并将磷改性的分子筛与含有 $Ga(NO_3)_3$ 的溶液搅拌均匀后室温下静置，其中， $Ga(NO_3)_3$ 的溶液中所含的 $Ga(NO_3)_3$ 的量以 Ga_2O_3 计与磷改性的分子筛的重量比为约 0.1-3: 100， $Ga(NO_3)_3$ 的溶液中所
15 加的水量与磷改性的分子筛（干基）的重量比为约 (2-3): 1，浸渍时间为约 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 $Ga(NO_3)_3$ 的浆液再搅拌约 20min 使其混合均匀，之后，将混合物料转移至旋转蒸发器中进行缓慢均匀加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于约 450-600℃ 焙烧约 2-5h，得到本公开的改性 Y 分子筛。

20 在本公开的另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：

(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，得到离子交换后的分子筛，该离子交换后的分子筛氧化钠含量降低、含稀土元素且具有常规的晶胞大小；所述离子交换通常在搅拌、
25 温度为约 15-95℃、优选约 65-95℃ 的条件下进行约 30-120min；

(2) 将所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度，含约 30-90 体积% 水蒸汽的气氛下焙烧约 4.5-7h，干燥，得到水含量低于约 1 重% 的缓和水热超稳改性的分子筛；所述缓和水热超稳改性的分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462nm；

30 (3) 将缓和水热超稳改性的分子筛与经加热汽化的 $SiCl_4$ 气体接触，其中 $SiCl_4$ ：所述缓和水热超稳改性的分子筛（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 10min

至约 5h, 任选洗涤和任选过滤, 得到气相超稳处理的改性 Y 型分子筛;

(4) 将所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理改性, 其中, 先将所述气相超稳改性的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 30min、例如约 60-120min, 然后加入有机酸, 在约 80-99℃、优选约 90-98℃下接触至少约 30min、例如约 60-120min, 经过滤、任选的洗涤和任选的干燥, 得到酸处理后的分子筛; 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。

(5) 将所述酸处理后的分子筛加入含有磷化合物的溶液中, 在约 15-100℃的条件下反应约 10-100min, 过滤, 洗涤, 任选干燥, 得到磷改性后的分子筛; 其中, 所述溶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;

(6) 将所述磷改性后的分子筛加入到交换罐中, 加入去离子水使分子筛浆液中的液固比, 即水与分子筛的重量比, 为约 (2.5-5): 1, 随后将分子筛浆液升温至约 85-95℃, 随后加入硼酸, 所加入硼酸的量以 B_2O_3 计使得 B_2O_3 : 分子筛重量比为约 (0.5-4.5): 100, 搅拌约 1h 后过滤, 过滤后的分子筛先在约 130℃烘干约 5h, 然后进行焙烧, 焙烧条件为约 350-600℃下焙烧约 1-4h。

在本公开的又一具体实施方式中, 制备改性 Y 型分子筛的方法包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液进行离子交换反应, 过滤, 洗涤, 得到离子交换后的分子筛, 该离子交换后的分子筛氧化钠含量降低、含稀土元素且具有常规的晶胞大小; 所述离子交换通常在搅拌、温度为约 15-95℃、优选约 65-95℃的条件下交换约 30-120min;

(2) 将所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃的温度, 含约 30-90 体积%水蒸汽的气氛下焙烧约 4.5-7h, 干燥, 得到水含量低于约 1 重%的缓和水热超稳改性的分子筛; 所述缓和水热超稳改性的分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462nm;

(3) 将缓和水热超稳改性的分子筛与经加热汽化的 $SiCl_4$ 气体接

触，其中 SiCl_4 ：所述缓和/水热超稳改性的分子筛（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 10min 至约 5h，任选洗涤和任选过滤，得到气相超稳处理的改性 Y 型分子筛；

（4）将所述气相超稳改性的分子筛与酸溶液接触进行酸处理改性，其中，先将所述气相超稳改性的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 30min、例如约 60-120min，然后加入有机酸，在约 80-99℃、优选约 90-98℃ 下接触至少约 30min、例如约 60-120min，经过滤、任选的洗涤和任选的干燥，得到酸处理后的分子筛；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。

（5）将所述酸处理后的分子筛加入含有磷化合物的溶液中，在约 15-100℃ 的条件下反应约 10-100min，过滤，洗涤，任选干燥，得到磷改性后的分子筛；其中，所述溶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；

（6）将所述磷改性后的分子筛加入到交换罐中，加入去离子水使分子筛浆液中的液固比，即水与分子筛的重量比，为约 (2.5-5): 1，随后将分子筛浆液升温至约 85-95℃，随后加入硼酸，所加入硼酸的量以 B_2O_3 计使得 B_2O_3 ：气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.5-3):100，搅拌约 1h 后过滤，然后将滤饼在搅拌中加入到 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液中浸渍镓组分，并将溶液搅拌均匀后室温下静置，其中， $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液中所含的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的量以 Ga_2O_3 计与分子筛的重量比为约 0.1-2: 100， $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液中所加的水量与分子筛的重量比为水：分子筛（干基）为约 (2-3):1，浸渍时间为约 24h，然后，将浆液再搅拌约 20min 使其混合均匀后，将浆液转移至旋转蒸发仪中进行水浴加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于约 450-600℃ 焙烧约 2-5h，得到本公开的改性 Y 分子筛。

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，所述催化剂含有约 10-50 重% 的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重% 的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重% 的粘

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。

本公开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，以及更高的且富含 BTX 的汽油收率。

- 5 本公开提供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，以所述催化裂化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%、例如为约 0-30 重%，或约 1-20 重%。所述其它分子筛可选自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 型沸石或非沸石分子筛，或者包
10 括它们中两者、三者或四者的组合。优选地，以干基计所述其它 Y 型沸石的含量不超过约 40 重%，例如可以为约 0-40 重%，或为约 1-20 重%。所述其它 Y 型沸石例如 REY、REHY，DASY、SOY 或 PSRY，或者它们中两者、三者或四者的组合，MFI 结构沸石例如 HZSM-5、ZRP 或 ZSP，或者它们中两者、三者或四者的组合，beta 沸石例如 H β ，
15 非沸石分子筛例如磷酸铝分子筛（AIPO 分子筛）和/或硅铝磷分子筛（SAPO 分子筛）。

本公开提供的催化裂化催化剂中，以干基计所述改性 Y 型分子筛的含量为约 10-50 重%，优选为约 15-45 重%，例如为约 25-40 重%。

- 本公开提供的催化裂化催化剂中，所述粘土选自用作裂化催化剂
20 组分的粘土中的一种或多种，例如高岭土、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、水滑石或膨润土，或者它们中两者、三者或四者的组合。这些粘土为本领域普通技术人员所公知的。优选地，以干基计本公开的催化裂化催化剂中所述粘土的含量为约 20-55 重%，或约 30-50 重%。

- 25 本发明提供的催化裂化催化剂中，以氧化铝计所述氧化铝粘结剂的含量为约 10-40 重%，例如为约 20-35 重%。所述氧化铝粘结剂，可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（pseudoboehmite）、一水铝石（boehmite）、三水
30 铝石（gibbsite）、拜耳石（Bayerite）或铝溶胶，或者它们中两者、三者或四者的组合，优选拟薄水铝石和铝溶胶，例如所述催化裂化催化剂中含有以氧化铝计约 2-15 重%，优选约 3-10 重%的铝溶胶、以氧化

铝计约 10-30 重%，优选约 15-25 重%的拟薄水铝石。

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、氧化铝粘结剂、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。

本公开提供的催化剂的制备方法中，所述改性 Y 型分子筛的用量可以为本领域常规的用量，优选地，所制备的催化剂中以干基计所述改性 Y 型分子筛的含量可以为约 10-50 重%，优选为约 15-45 重%，例如为约 25-40 重%。

本公开提供的催化剂制备方法中，所述粘土可以选自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、水滑石和膨润土中的一种或多种。这些粘土为本领域普通技术人员所公知。所述粘土的用量可以为本领域常规的用量，优选地，以干基计所制备的催化裂化催化剂中所述粘土的含量可以为约 20-55 重%，或约 30-50 重%。

本公开提供的催化剂制备方法中，所述氧化铝粘结剂可以选自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，选自 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝、拟薄水铝石 (pseudoboehmite)、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，优选拟薄水铝石和/或铝溶胶。所述氧化铝粘结剂的用量可以为本领域常规的用量，优选地，所述氧化铝粘结剂的用量以氧化铝计为所制备的催化裂化催化剂的约 10-40 重%，例如为约 20-35 重%。在一种实施方式中，氧化铝粘结剂为拟薄水铝石和铝溶胶，所制备的催化裂化催化剂含有以氧化铝计约

2-15 重%，优选约 3-10 重%的铝溶胶，和以氧化铝计约 10-30 重%，优选约 15-25 重%的拟薄水铝石。

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。

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：反应温度为约 500-610℃，重时空速为约 2-16 h⁻¹，剂油重量比为约 3-10。

根据本公开，优选地，所述加氢 LCO 可具有以下性质：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%。

在某些优选的实施方式中，本公开提供了以下的技术方案：

A1、一种改性 Y 型分子筛，其特征在于，以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准，所述改性 Y 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4-11 重%，以 P₂O₅ 计磷的含量为约 0.05-10 重%，氧化钠的含量不超过约 0.5 重%，活性元素氧化物的含量为约 0.1-5 重%，所述活性元素为镓和/或硼；所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例为约 20-40%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm，晶格崩塌温度不低于约 1060℃；所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%，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 3.5。

A2、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，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比例为约 28-38%。

A3、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的比例为约 5-9.5%；以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计，所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比为约 7-14。

A4、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，所述改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度为约 1065-1085℃。

A5、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 3.5-6.5；所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值采用吡啶吸附红外法在 350℃ 时进行测量。

A6、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 70-80%。

A7、根据项目 A1 所述的改性 Y 型分子筛，其中，在 800℃ 下经 100% 水蒸气老化 17h 后，所述改性 Y 型分子筛经 XRD 测定的相对结晶度保留率为约 38% 以上。

A8、根据项目 A1-A7 中任意一项所述的改性 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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4.5-10 重%，以 P_2O_5 计磷含量为约 0.1-6 重%，氧化钠含量为约 0.05-0.3 重%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.442-2.451nm；以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计，所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比为约 8.5-12.6；所述稀土包括 La、Ce、Pr 或 Nd，或者包括它们中两者、三者或四者的组合；

所述活性元素为镓，氧化镓含量为约 0.1-3 重%，或者所述活性元素为硼，氧化硼含量为约 0.5-5 重%；或者所述活性元素为镓和硼，氧化镓和氧化硼总含量为约 0.5-5 重%。

A9、制备项目 A1-A8 中任意一项所述的改性 Y 型分子筛的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 使 NaY 分子筛与稀土盐接触进行离子交换反应，并进行过滤和第一洗涤后，得到离子交换后的分子筛，以所述离子交换后的分子筛的干基重量为基准，所述离子交换后的分子筛的氧化钠含量不超过约 9.0 重%；

(2) 使所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积% 水蒸汽存在下进行第一焙烧约 4.5-7 h，得到缓和水热超稳改性

的分子筛；

(3) 使所述缓和水热超稳改性的分子筛与 SiCl_4 接触反应，进行或不进行第二洗涤和第二过滤后，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) 采用磷化合物对所述酸处理后的分子筛进行磷改性处理，得到磷改性分子筛；

(6) 使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触，并经过干燥和第二焙烧后，得到所述改性 Y 型分子筛；所述活性元素为镓和/或硼。

A10、根据项目 A9 所述的方法，其中，所述离子交换反应的方法包括：将 NaY 分子筛与水混合，搅拌下加入稀土盐和/或稀土盐水溶液进行离子交换反应，并进行过滤和洗涤；

所述离子交换反应的条件包括：温度为约 15-95℃，时间为约 30-120min，所述 NaY 分子筛、稀土盐和水重量比为约 1:(0.01-0.18):(5-20)。

A11、根据项目 A9 或 A10 所述的方法，其中，所述离子交换后的分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472nm，以氧化物计稀土含量为约 4.5-13 重%，氧化钠含量为约 4.5-9.5 重%。

A12、根据项目 A9 或 A10 所述的方法，其中，所述稀土盐为氯化稀土或者硝酸稀土。

A13、根据项目 A9 所述的方法，其中，步骤(2)的处理条件包括：在约 380-460℃的温度和约 40-80 体积%水蒸汽下进行第一焙烧约 5-6 h。

A14、根据项目 A9 或 A13 所述的方法，其中，所述缓和水热超稳改性的分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462nm，所述缓和水热超稳改性的分子筛的含水量不超过约 1 重%。

A15、根据项目 A9 所述的方法，其中，步骤(3)中， SiCl_4 与以干基重量计的所述缓和水热超稳改性的分子筛的重量比为约(0.1-0.7):1，所述接触反应的温度为约 200-650℃，反应时间为约 10 min 至约 5 h；所述第二洗涤的方法包括水洗至洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ ， Cl^- 及 Al^{3+} 等离子，洗涤条件可以为：洗涤液 pH 值为约 2.5-5.0，

洗涤温度为约 30-60℃，水的用量与未经洗涤的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (6-15): 1。

A16、根据项目 A10 所述的方法，其中，步骤 (4) 中酸处理的条件包括：酸处理温度为约 80-99℃，酸处理时间为约 1-4 h，所述酸溶液包括有机酸和/或无机酸，酸溶液中的酸、酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.001-0.15): (5-20): 1。

A17、根据项目 A10 所述的方法，其中，步骤 (4) 中酸处理的方法包括：使所述气相超稳改性的分子筛先与无机酸溶液进行第一接触，再与有机酸溶液进行第二接触；

所述第一接触的条件包括：时间为约 60-120min，接触温度为约 90-98℃，无机酸溶液中的无机酸、无机酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.01-0.05): (5-20): 1；所述第二接触的条件包括：时间为约 60-120min，接触温度为约 90-98℃，有机酸溶液中的有机酸、有机酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.02-0.1): (5-20): 1。

A18、根据项目 A16 或 A17 所述的方法，其中，所述有机酸为草酸，丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸或水杨酸，或者为它们中两者、三者或四者的组合；所述无机酸为磷酸、盐、硝酸或硫酸，或者为它们中两者、三者或四者的组合。

A19、根据项目 A9 所述的方法，其中，所述磷化合物为磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵或磷酸氢二铵，或者为它们中两者、三者或四者的组合；所述磷改性处理包括：将所述酸处理后的分子筛与含有磷化合物的溶液接触，在约 15-100℃的条件下反应约 10-100min，并进行过滤和洗涤，所述溶液中以 P_2O_5 计的磷、所述溶液中的水与所述酸处理后的分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): (2-5): 1。

A20、根据项目 A9 所述的方法，其中，所述含有活性元素的溶液为镓盐的水溶液和/或硼化合物的水溶液；

所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触的方法包括：使所述磷改性分子筛与镓盐的水溶液混合均匀后在约 15-40℃下静置约 24-36h，所述镓盐的水溶液中以氧化物计的镓、所述镓盐的水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.001-0.03):

(2-3): 1; 或者包括,

使所述磷改性分子筛升温至约 60-99℃后在水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h, 所述水溶液中以氧化物计的硼、所述水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.045):

5 (2.5-5): 1, 所述硼化合物选自硼酸、硼酸盐、偏硼酸盐或多硼酸盐, 或者包括它们中两者、三者或四者的组合; 或者包括,

使所述磷改性分子筛升温至约 85-95℃后在第一水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h, 过滤后将分子筛物料与含有镓盐的第二水溶液混合均匀后在约 15-40℃下静置约 24-36h; 所述第一水溶液中以氧化物计的硼、所述第一水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.03): (2.5-5): 1, 所述第二水溶液中以氧化物计的镓、所述第二水溶液中的水和以干基重量计的所述分子筛物料的重量比为约 (0.001-0.02): (2-3): 1。

A21、根据项目 A9 所述的方法, 其中, 步骤 (6) 中, 所述第二焙烧的条件包括: 焙烧温度为约 350-600℃, 焙烧时间为约 1-5 h。

B1、一种催化裂化催化剂, 其特征在于, 以所述催化剂的干基重量为基准, 所述催化剂含有约 10-50 重%的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重%的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重%的粘土;

以所述改性 Y 型分子筛的干基重量为基准, 所述改性 Y 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4-11 重%, 以 P_2O_5 计磷的含量为约 0.05-10 重%, 氧化钠的含量不超过约 0.5 重%, 活性元素氧化物的含量为约 0.1-5 重%, 所述活性元素为镓和/或硼; 所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g, 孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例为约 20-40%; 所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm, 晶格崩塌温度不低于约 1060℃; 所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%, 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 3.5。

B2、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 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比例为约 28-38%。

B3、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的比例为约 5-9.5%; 以

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计, 所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比为约 7-14。

B4、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度为约 1065-1085℃。

5 B5、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值为约 3.5-6.5; 所述改性 Y 型分子筛的强酸量中 B 酸量与 L 酸量的比值采用吡啶吸附红外法在 350℃时进行测量。

B6、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 70-80%。

10 B7、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 在 800℃下经 100% 水蒸气老化 17h 后, 所述改性 Y 型分子筛经 XRD 测定的相对结晶度保留率为约 38%以上。

B8、根据项目 B1-B7 中任意一项所述的催化裂化催化剂, 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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4.5-10 重%, 以 P_2O_5 计磷含量为约 0.1-6 重%, 氧化钠含量为约 0.05-0.3 重%; 所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.442-2.451nm; 以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计, 所述改性 Y 型分子筛的骨架硅铝比为约 8.5-12.6; 所述稀土包括 La、Ce、Pr 或 Nd, 或者包括它们中两者、三者或四者的组合;

20 所述活性元素为镓, 氧化镓含量为约 0.1-3 重%, 或者所述活性元素为硼, 氧化硼含量为约 0.5-5 重%; 或者所述活性元素为镓和硼, 氧化镓和氧化硼总含量为约 0.5-5 重%。

B9、根据项目 B1 所述的催化裂化催化剂, 其中, 所述粘土为高岭土、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、水滑石或膨润土, 或者为它们中两者、三者或四者的组合; 所述氧化铝粘结剂为氧化铝、水合氧化铝或铝溶胶, 或者为它们中两者、三者或四者的组合。

B10、制备项目 B1-B9 中任意一项所述的催化裂化催化剂的方法, 其特征在于, 该方法包括: 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, 以及喷雾干燥得到所述催化裂化催化剂;

其中, 所述制备改性 Y 型分子筛包括以下步骤:

(1)使 NaY 分子筛与稀土盐接触进行离子交换反应,并进行过滤和第一洗涤后,得到离子交换后的分子筛,以所述离子交换后的分子筛的干基重量为基准,所述离子交换后的分子筛的氧化钠含量不超过约 9.0 重%;

- 5 (2)使所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃ 的温度和约 30-90 体积%水蒸汽存在下进行第一焙烧约 4.5-7 h,得到缓和/水热超稳改性的分子筛;

(3)使所述缓和/水热超稳改性的分子筛与 SiCl_4 接触反应,进行或不进行第二洗涤和第二过滤后,得到气相超稳改性的分子筛;

- 10 (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)采用磷化合物对所述酸处理后的分子筛进行磷改性处理,得到磷改性分子筛;

- 15 (6)使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触,并经过干燥和第二焙烧后,得到所述改性 Y 型分子筛;所述活性元素为镓和/或硼。

B11、根据项目 B10 所述的方法,其中,所述离子交换反应的方法包括:将 NaY 分子筛与水混合,搅拌下加入稀土盐和/或稀土盐水溶液进行离子交换反应,并进行过滤和洗涤;

- 20 所述离子交换反应的条件包括:温度为约 15-95℃,时间为约 30-120min,所述 NaY 分子筛、稀土盐和水重量比为约 1:(0.01-0.18):(5-20)。

- B12、根据项目 B10 或 B11 所述的方法,其中,所述离子交换后的分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472nm,以氧化物计稀土含量为约 25 4.5-13 重%,氧化钠含量为约 4.5-9.5 重%。

B13、根据项目 B10 或 B11 所述的方法,其中,所述稀土盐为氯化稀土或者硝酸稀土。

- B14、根据项目 B10 所述的方法,其中,步骤(2)的处理条件包括:在约 380-460℃ 的温度和约 40-80 体积%水蒸汽下进行第一焙烧约 30 5-6 h。

B15、根据项目 B10 或 B14 所述的方法,其中,所述缓和/水热超稳改性的分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462nm,所述缓和/水热超稳改

性的分子筛的含水量不超过约 1 重 %。

B16、根据项目 B10 所述的方法，其中，步骤（3）中， SiCl_4 与以干基重量计的所述缓和水热超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.1-0.7): 1, 所述接触反应的温度为约 200-650℃, 反应时间为约 10 min 至约 5 h;
5 所述第二洗涤的方法包括水洗至洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ , Cl^- 及 Al^{3+} 等离子, 洗涤条件可以为: 洗涤液 pH 值为约 2.5-5.0, 洗涤温度为约 30-60℃, 水的用量与未经洗涤的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (6-15): 1。

B17、根据项目 B10 所述的方法，其中，步骤（4）中酸处理的条
10 件包括: 酸处理温度为约 80-99℃, 酸处理时间为约 1-4 h, 所述酸溶液包括有机酸和/或无机酸, 酸溶液中的酸、酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.001-0.15): (5-20): 1。

B18、根据项目 B10 所述的方法，其中，步骤（4）中酸处理的方法
15 包括: 使所述气相超稳改性的分子筛先与无机酸溶液进行第一接触, 再与有机酸溶液进行第二接触;

所述第一接触的条件包括: 时间为约 60-120min, 接触温度为约 90-98℃, 无机酸溶液中的无机酸、无机酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.01-0.05): (5-20): 1;
20 所述第二接触的条件包括: 时间为约 60-120min, 接触温度为约 90-98℃, 有机酸溶液中的有机酸、有机酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.02-0.1): (5-20): 1。

B19、根据项目 B10 或 B18 所述的方法，其中，所述有机酸为草酸，丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸或水杨
25 酸，或者为它们中两者、三者或四者的组合; 所述无机酸为磷酸、盐酸、硝酸或硫酸，或者为它们中两者、三者或四者的组合。

B20、根据项目 B10 所述的方法，其中，所述磷化合物为磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵或磷酸氢二铵，或者为它们中两者、三者或四者的组合; 所述磷改性处理包括: 将所述酸处理后的分子筛与含有磷化合物的溶液接触，在约 15-100℃ 的条件下反应约 10-100min, 并进行过滤
30 和洗涤, 所述溶液中以 P_2O_5 计的磷、所述溶液中的水与所述酸处理后的分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): (2-5): 1。

B21、根据项目 B10 所述的方法，其中，所述含有活性元素的溶液为镓盐的水溶液和/或硼化合物的水溶液；

所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触的方法包括：使所述磷改性分子筛与镓盐的水溶液混合均匀后在约 15-40℃ 下静置约 24-36h，所述镓盐的水溶液中以氧化物计的镓、所述镓盐的水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.001-0.03): (2-3): 1；或者包括，

使所述磷改性分子筛升温至约 60-99℃ 后在水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h，所述水溶液中以氧化物计的硼、所述水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.045): (2.5-5): 1，所述硼化合物选自硼酸、硼酸盐、偏硼酸盐或多硼酸盐，或者包括它们中两者、三者或四者的组合；或者包括，

使所述磷改性分子筛升温至约 85-95℃ 后在第一水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h，过滤后将分子筛物料与含有镓盐的第二水溶液混合均匀后在约 15-40℃ 下静置约 24-36h；所述第一水溶液中以氧化物计的硼、所述第一水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.03): (2.5-5): 1，所述第二水溶液中以氧化物计的镓、所述第二水溶液中的水和以干基重量计的所述分子筛物料的重量比为约 (0.001-0.02): (2-3): 1。

B22、根据项目 B10 所述的方法，其中，步骤 (6) 中，所述第二焙烧的条件包括：焙烧温度为约 350-600℃，焙烧时间为约 1-5 h。

B23、项目 B1-B9 中任意一项所述的催化裂化催化剂在烃类原料的催化裂化反应中的应用。

B24、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 B9 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℃，重时空速为约 2-16h⁻¹，剂油比为约 3-10，所述剂油比为重量比。

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。

在下述的实施例中和对比例中，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，氧化钠含量为 13.5 重%，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 2.470nm，相对结晶度为 90%；氯化稀土、硝酸稀土及硝酸镓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%；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%；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%。

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。

10 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 年出版，第 412-415 页）

15 测定。

分子筛的骨架硅铝比由下式计算而得：

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

其中， a_0 为晶胞常数，单位为 nm。

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：1400-1700 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 1540 cm^{-1} 和 1450 cm^{-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。

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。

以下的实施例 1-8 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。

10 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 水的一次交换罐中于 25°C 下搅拌均匀。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），搅拌 60 min 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 7.0 重%，晶胞常数为 2.471nm，以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后，将其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 6h；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 2.5h，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 2.455nm。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 型沸石的重量比为 0.5：1，分子筛的进料量为 800kg/h，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重量为 2000kg（干基重），搅拌均匀。之后，缓慢加入浓度为 10 重%的盐酸 0.6m^3 ，并升温至 90°C ，继续搅拌 60min；然后，加入 140 kg 柠檬酸， 90°C 下继续搅拌 60min 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）与分子筛的重量比为：0.04，并且，水与分子筛的重量比为 2.5，在 50°C 的条件下反应 60min，过滤，洗涤。然后，将滤饼在搅拌中加入到 4000L 的溶有 71.33kg $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中浸渍镓组分，并将改性 Y 分子筛与含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液搅拌均匀后在室
5 温下静置，浸渍时间为 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液再搅拌 20min 使其混合均匀。之后，将混合物料转移至旋转蒸发器中进行缓慢均匀加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于 550°C 焙烧 2.5h，得到富含二级孔的复合改性 Y 分子筛，记为 SZ1。

表 1-1 给出了 SZ1 的组成，晶胞常数、相对结晶度、骨架硅铝比、
10 晶格崩塌温度、比表面积、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ1 在裸露状态经 800°C 、常压、100%水蒸气老化 17h 后，用 XRD 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度保留率，结果见表 2，其中：

15 相对结晶度保留率 = (老化样品的相对结晶度 / 新鲜样品的相对结晶度) $\times 100\%$ 。

取 714.5g 氧化铝含量为 21 重%的铝溶胶加入 1565.5g 去离子水中，开启搅拌，加入 2763g 固含量为 76 重%的高岭土分散 60min。取 2049g 氧化铝含量为 61 重%的拟薄水铝石加入 8146g 去离子水中，在搅拌状
20 态下加入 210ml 浓度为 36%的盐酸，酸化 60min。然后，加入分散好的高岭土浆液，然后加入磨细的 SZ1 分子筛 1500g（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 SC1。其中所得到的 SC1 催化剂中含有 SZ1 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

25

实施例 2

将 2000kg（干基重）骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石（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 去离子水的一次交换罐中，于 90°C 下，搅拌均匀。再加入 800L RECl_3 溶
30 液（ RECl_3 溶液中的稀土浓度以 RE_2O_3 计为 319g/L），搅拌 60 min；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%，晶胞常

数为 2.471nm，以氧化物计稀土含量为 11.3 重%。然后，将其送入焙烧炉，在温度（气氛温度）450℃、80%水蒸汽气氛下焙烧 5.5h；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 2h，使分子筛的水含量低于 1 重%，

5 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 型沸石的重量比为 0.25: 1，分子筛的进料量为 800 kg/h，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 的去离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000kg（干基重），搅拌均匀。之后，缓慢加入浓度为 7 重%的硫酸溶液 0.9m³，并升温至 93℃，然后搅拌 80min；然后，加入 70 kg 柠檬酸和 50kg 酒石酸，93℃下继续搅拌 70min 之后，过滤，洗涤。之后将分子筛滤饼直接加入到含有磷酸氢二铵的溶液中，分子筛的加入量为：磷（以 P₂O₅ 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℃的条件下反应 50min，过滤，洗涤。然后将滤饼在搅拌中加入到 4500L 的溶有 133.74kg Ga(NO₃)₃·9H₂O 的溶液中浸渍镓组分，并将

10 改性 Y 分子筛与含有 Ga(NO₃)₃ 的溶液搅拌均匀后在室温下静置，浸渍时间为 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 Ga(NO₃)₃ 的浆液再搅拌 20min 使其混合均匀。之后，将混合物料转移至旋转蒸发器中进行缓慢均匀加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于 500℃焙烧 3h，得到富含二级孔的复合改性 Y 分子筛，记为 SZ2。

25 表 1-1 给出了 SZ2 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ2 在裸露状态经 800℃，100%水蒸气老化 17h 后，用 XRD 分析了 SZ2 老化前后的分子筛的结晶度，并计算了老化后的相对结晶度

30 保留率，结果见表 2。

参考实施例 1 的制备方法制备催化裂化催化剂：将 SZ2 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 SC2。所得到的 SC2 催化剂中含有 SZ2 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

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 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)，搅拌 60 min 后，
10 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%，晶胞常数为 2.471nm ，以氧化物计稀土含量为 8.5 重%。然后，将其送入焙烧炉进行水热改性，水热改性条件：焙烧温度 470°C ，含 70 体积 % 水蒸汽气氛下焙烧 5h；然后，分子筛物料进入焙烧炉进行焙烧干燥
15 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 1.5h，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 。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
20 专利公开的实施例 1 的方法进行，工艺条件为： SiCl_4 ：Y 型沸石的重量比为 0.45：1，分子筛的进料量为 800kg/h ，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 的去离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000Kg (干基重)，搅拌均匀。之后，缓慢加入硝酸浓度为 5
25 重%的硝酸溶液 1.2m^3 ，并升温至 95°C ，搅拌 90min；然后，加入 90 Kg 柠檬酸和 40Kg 草酸， 93°C 下搅拌 70min 之后，过滤，洗涤。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) 与分子筛的重量比为：0.015，并且，水与分子筛的重量比为 2.8，在 70°C 的条件下反应 30min，过滤，洗涤。然后将滤饼在搅拌中加入
30 到 4800L 的溶有 $178.32\text{kg Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中浸渍镓组分，并将改性 Y 分子筛与含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液搅拌均匀后在室温下静置，浸渍时间为 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液再搅拌 20min

使其混合均匀。之后，将混合物料转移至旋转蒸发器中进行缓慢均匀加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于 600℃焙烧 2h，得到富含二级孔的复合改性 Y 分子筛，记为 SZ3。

表 1-1 给出了 SZ3 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ3 在裸露状态经 800℃，100%水蒸气老化 17h 后，用 XRD 分析 SZ3 老化前后的分子筛的结晶度，并计算了老化后的相对结晶度保留率，结果见表 2。

参考实施例 1 的制备方法制备催化裂化催化剂：将 SZ3 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 SC3。所得到的 SC3 催化剂中含有 SZ3 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

实施例 4

将 2000kg（干基重）骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石（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 水的一次交换罐中于 25℃下搅拌均匀。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），继续搅拌 60 min 后，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%，晶胞常数为 2.471nm，以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后，将其送入焙烧炉在温度 390℃，50%水蒸汽（气氛中含有 50 体积%水蒸汽）下焙烧 6h；然后，在温度 500℃，干燥空气气氛（水蒸汽含量低于 1 体积%）焙烧 2.5h，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 2.455nm。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 型沸石的重量比为 0.5: 1，分子筛的进料量为 800kg/h，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。之后，加入浓度为 10 重%的盐酸 0.6 m^3 ，并升温至 90°C ，搅拌 60min，然后，加入 140 kg 柠檬酸， 90°C 下继续搅拌 60min 之后，过滤，洗涤。将分子筛滤饼直接加入
5 到含有磷酸铵的溶液中，分子筛的加入量为：磷（以 P_2O_5 计）与分子筛的重量比为：0.04，并且，水与分子筛的重量比为 2.5，在 50°C 的条件下反应 60min，过滤，洗涤。然后将滤饼加入到交换罐中，加入 5 m^3 去离子水随后将分子筛浆液升温 65°C ，随后加入 12.46 kg 硼酸，搅拌 1h 后过滤，然后将滤饼在搅拌中加入到 4000 L 的溶有 42.8 kg
10 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中浸渍镓组分，并将改性 Y 分子筛与含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液搅拌均匀后在室温下静置，浸渍时间为 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液再搅拌 20min 使其混合均匀。之后，将浆液转移至旋转蒸发仪中进行水浴加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于 550°C 焙烧 2.5h，得改性 Y 型分子筛产品，
15 记为 SZ4。

表 1-1 给出了 SZ4 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ4 在裸露状态经 800°C 、常压、100%水蒸气老化 17h 后，用
20 XRD 分析 SZ4 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。

参考实施例 1 的制备方法制备催化裂化催化剂：将 SZ4 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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
25 化催化剂记为 SC4。所得到的 SC4 催化剂中含有 SZ4 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

实施例 5

将 2000 kg （干基重）骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石（氧化
30 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。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 ），搅拌 60 min 后，过滤，洗

涂，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%，晶胞常数为 2.471nm，以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后，将其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
5 积%水蒸汽）下焙烧 6h；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 2.5h，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 2.455nm。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
10 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 型沸石的重量比为 0.5: 1，分子筛的进料量为 800kg/h，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
15 罐中的分子筛物料重量为 2000kg（干基重），搅拌均匀。之后，缓慢加入浓度为 10 重%的盐酸 0.6m³，并升温至 90℃，继续搅拌 60min；然后，加入 140 kg 柠檬酸，90℃下继续搅拌 60min 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 P₂O₅ 计）与分子筛的重量比为：0.04，并且，水与分子
20 筛的重量比为 2.5，在 50℃的条件下反应 60min，过滤，洗涤。然后将滤饼加入到交换罐中，加入 5000 升去离子水随后将分子筛浆液升温 65℃，随后加入 17.8kg 硼酸（B₂O₃: 分子筛=1:100），搅拌 1h 后过滤，过滤后的分子筛先在 130℃烘干 5h，然后进行焙烧，焙烧条件 400℃下焙烧 2.5h，得到复合改性 Y 分子筛，记为 SZ5。

25 表 1-1 给出了 SZ5 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ5 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气老化 17h 后，用 XRD 分析 SZ5 老化前后的分子筛的相对结晶度，并计算老化后的相对
30 结晶度保留率，结果见表 2，其中：相对结晶度保留率=（老化样品的相对结晶度/新鲜样品的相对结晶度）×100%。

取 714.5g 氧化铝含量为 21 重%的铝溶胶加入 1565.5g 去离子水中，

开启搅拌，加入 2763g 固含量为 76 重%的高岭土分散 60min。取 2049g 氧化铝含量为 61 重%的拟薄水铝石加入 8146g 去离子水中，在搅拌状态下加入 210ml 浓度为 36%的盐酸，酸化 60min。然后，加入分散好的高岭土浆液，然后加入磨细的 SZ5 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 SC5。其中所得到的 SC5 催化剂中含有 SZ5 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

实施例 6

10 将 2000kg（干基重）骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石（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 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 ），搅拌 60 min 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
15 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%，晶胞常数为 2.471nm ，以氧化物计稀土含量为 8.5 重%。然后，将其送入焙烧炉进行水热改性，水热改性条件：焙烧温度 470°C ，含 70 体积%水蒸汽气氛下焙烧 5h；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 1.5h，
20 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 。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 型沸石的重量比为 0.45：1，分子筛的进料量为 800kg/h ，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 的去离子水，加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000Kg （干基重），搅拌均匀。之后，缓慢加入硝酸浓度为 5 重%的硝酸溶液 1.2m^3 ，并升温至 95°C ，搅拌 90min；然后，加入 90 Kg
25 柠檬酸和 40Kg 草酸， 93°C 下搅拌 70min 之后，过滤，洗涤。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）与分子筛的重量比为：0.015，并且，水与分子筛的重量比为 2.8，
30

在 70℃ 的条件下反应 30min, 过滤, 洗涤。然后将滤饼加入到交换罐中, 加入 5000 升去离子水随后将分子筛浆液升温 60-99℃, 随后加入 71.2kg 硼酸 (B_2O_3 : 分子筛=4:100), 搅拌 1h 后过滤, 过滤后的分子筛先在 130℃ 烘干 5h, 然后进行焙烧, 焙烧条件 500℃ 下焙烧 2h, 得到
5 复合改性的超稳 Y 分子筛, 记为 SZ6。

表 1-1 给出了 SZ6 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 SZ6 在裸露状态经 800℃, 100%水蒸气老化 17h 后, 用 XRD 分
10 析 SZ6 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算了老化后的相对结晶度保留率, 结果见表 2。

参考实施例 1 的制备方法制备催化裂化催化剂: 将 SZ6 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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
15 化催化剂记为 SC6。所得到的 SC6 催化剂中含有 SZ6 分子筛 30 重%, 高岭土 42 重%, 拟薄水铝石 25 重%, 铝溶胶 3 重%。

以下的对比例 1-6 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。

20 对比例 1

取 2000gNaY 分子筛 (干基) 加入到 20L 去离子水中搅拌使其混合均匀, 加入 1000g $(NH_4)_2SO_4$, 搅拌, 升温至 90-95℃ 保持 1h, 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 5h), 之后, 加入到 20L 去离子水中搅拌使其混合
25 均匀, 加入 1000g $(NH_4)_2SO_4$, 搅拌, 升温至 90-95℃ 保持 1h, 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 5h), 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 DZ1。

表 1-2 给出了 DZ1 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。
30

将 DZ1 在裸露状态经 800℃, 100%水蒸气老化 17h 后, 用 XRD

分析了 DZ1 老化前后的分子筛的结晶度，并计算了老化后的相对结晶度保留率，结果见表 2。

将 DZ1 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC1（参考实施例 1 的制备方法）。其中，所得到的 DC1 催化剂中含有 DZ1 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

对比例 2

取 2000gNaY 分子筛（干基）加入到 20L 去离子水中搅拌使其混合均匀，加入 1000g(NH₄)₂SO₄，搅拌，升温至 90-95℃保持 1h，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 5h，之后，加入到 20L 去离子水中搅拌使其混合均匀，加入 200ml 的 RE(NO₃)₃ 溶液（以 RE₂O₃ 计稀土溶液浓度为：319g/L）及 900g(NH₄)₂SO₄，搅拌，升温至 90-95℃保持 1h，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 5h），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。

表 1-2 给出了 DZ2 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 DZ2 在裸露状态经 800℃，100%水蒸气老化 17h 后，用 XRD 分析了 DZ2 老化前后的分子筛的结晶度，并计算了老化后的相对结晶度保留率，结果见表 2。

将 DZ2 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC2（参考实施例 1 的制备方法）。其中以干基计，所得到的 DC2 催化剂中含有 DZ2 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

对比例 3

取 2000kgNaY 分子筛(干基)加入到 20m³ 水中搅拌使其混合均匀，

加入 650L 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (319g/L), 搅拌, 升温至 90-95℃ 保持 1h, 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 2h, 使其含水量低于 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 型沸石的重量比为 0.4: 1, 分子筛的进料量为 800kg/h, 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 m^3 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000kg (干基重), 搅拌均匀。之后, 缓慢加入 5 重% 的硝酸 1.2 m^3 , 并升温至 95℃, 继续搅拌 90min; 然后, 加入 90 Kg 柠檬酸和 40Kg 草酸, 93℃ 下继续搅拌 70min 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℃ 的条件下反应 30min, 过滤, 洗涤, 烘干, 所得分子筛记为 DZ3。

表 1-2 给出了 DZ3 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 DZ3 在裸露状态经 800℃, 100% 水蒸气老化 17h 后, 用 XRD 分析了 DZ3 老化前后的分子筛的结晶度, 并计算了老化后的相对结晶度保留率, 结果见表 2。

将 DZ3 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC3 (参考实施例 1 的制备方法)。其中, 所得到的 DC3 催化剂中含有 DZ3 分子筛 30 重%, 高岭土 42 重%, 拟薄水铝石 25 重%, 铝溶胶 3 重%。

对比例 4

将 2000kg (干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石 (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℃ 下搅拌均匀。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), 搅拌 60 min 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 7.0 重%, 晶胞常数为 2.471nm, 以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后, 将其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 6h; 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 2.5h, 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 2.455nm。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 型沸石的重量比为 0.5: 1, 分子筛的进料量为 800kg/h, 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 的水, 加入二次交换罐中的分子筛物料重量为 2000kg (干基重), 搅拌均匀。之后, 缓慢加入浓度为 10 重%的盐酸 0.6 m^3 , 并升温至 90℃, 继续搅拌 60min; 然后, 加入 140kg 柠檬酸, 90℃下继续搅拌 60min 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℃的条件下反应 60min, 过滤, 洗涤, 滤饼于 120℃干燥之后得到改性 Y 分子筛, 记为 DZ4。

表 1-2 给出了 DZ4 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 DZ4 在裸露状态经 800℃, 100%水蒸气老化 17h 后, 用 XRD 的方法分析了 DZ4 老化前后的分子筛的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 DZ4 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC4 (参考实施例 1 的制备方法)。其中, 所得到的 DC4 催化剂中含有 DZ4 分子筛 30 重%, 高岭土 42 重

%, 拟薄水铝石 25 重%, 铝溶胶 3 重%。

对比例 5

将 2000kg (干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石 (氧化
5 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。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), 搅拌 60min 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 7.0 重%, 晶胞常数为
10 2.471nm , 以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后, 将其送入焙烧炉进行
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 6h; 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 2.5h, 使其水含量低于 1 重量%, 得到晶胞常数降低的 Y 型分子
15 筛, 其晶胞常数为 2.455nm 。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 型沸石的重量比为 0.5: 1, 分子筛的进料量为 800kg/h , 反应
20 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
的分子筛物料重量为 2000kg (干基重), 搅拌均匀。之后, 缓慢加入浓
度为 10 重% 的盐酸 0.6m^3 , 并升温至 90°C , 继续搅拌 60min; 然后,
加入 140 kg 柠檬酸, 90°C 下继续搅拌 60min 之后, 过滤, 洗涤。之后,
25 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) 与分子筛的重量比为: 0.04, 并且, 水与分子筛的重
量比为 2.5, 在 50°C 的条件下反应 60min, 过滤, 洗涤。然后将滤饼在
搅拌中加入到 4000L 的溶有 $491\text{kg Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中浸渍镓组
分, 并将改性 Y 分子筛与含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液搅拌均匀后在室温下静
30 置, 浸渍时间为 24h, 然后, 将含有改性 Y 分子筛与 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液
再搅拌 20min 使其混合均匀。之后, 将混合物料转移至旋转蒸发器中
进行缓慢均匀加热旋转蒸干, 之后, 再将蒸干的物料放入马弗炉中于

550℃焙烧 2.5h, 得到富含二级孔的复合改性 Y 分子筛, 记为 DZ5。

表 1-2 给出了 DZ5 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

- 5 将 DZ5 在裸露状态经 800℃、常压、100%水蒸气老化 17h 后, 用 XRD 分析 DZ5 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。

- 10 将 DZ5 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC5 (参考实施例 1 的制备方法)。其中, 所得到的 DC5 催化剂中含有 DZ5 分子筛 30 重%, 高岭土 42 重%, 拟薄水铝石 25 重%, 铝溶胶 3 重%。

对比例 6

- 15 将 2000kg (干基重) 骨架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 4.6 的 NaY 型沸石 (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 水的一次交换罐中于 25℃ 下搅拌均匀。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), 继续搅拌 60 min 后, 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%, 晶胞常数为 2.471nm, 以氧化物计稀土含量为 8.8 重%。然后, 将其送入焙烧炉在温度 390℃, 50%水蒸汽 (气氛中含有 50 体积%水蒸汽) 下焙烧 6h; 然后, 在温度 500℃, 干燥空气气氛 (水蒸汽含量低于 1 体积%) 焙烧 2.5h, 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 2.455nm。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 型沸石的重量比为 0.5: 1, 分子筛的进料量为 800kg/h, 反应温度为 400℃。气相超稳反应后的分子筛物料用 20m^3 去离子水洗涤, 然后过滤, 然后将滤饼在搅拌中加入到 4000L 的溶有 71.33kg $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中浸渍镓组分, 并将改性 Y 分子筛与含有 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液搅拌
- 20
- 25
- 30

均匀后在室温下静置，浸渍时间为 24h，然后，将含有改性 Y 分子筛与 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的浆液再搅拌 20min 使其混合均匀。之后，将混合物料转移至旋转蒸发器中进行缓慢均匀加热旋转蒸干，之后，再将蒸干的物料放入马弗炉中于 550℃ 焙烧 2.5h，得改性 Y 型分子筛产品，记为 DZ6。

5 表 1-2 给出了 DZ6 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、总孔体积、二级孔体积及孔径为 2-100nm 的二级孔占总孔体积的百分数。

将 DZ6 在裸露状态经 800℃、常压、100% 水蒸气老化 17h 后，用 XRD 分析 DZ6 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。

将 DZ6 分子筛、高岭土、水、拟薄水铝石粘结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 DC6（参考实施例 1 的制备方法）。其中，所得到的 DC6 催化剂中含有 DZ6 分子筛 30 重%，高岭土 42 重%
15 %，拟薄水铝石 25 重%，铝溶胶 3 重%。

对比例 7

本对比例采用中国专利申请公开 CN 104560187A 实施例 1 中所用的常规 FCC 催化剂，记为催化剂 DC7。

20

测试实施例 1-6

分别对实施例 1-6 所得的催化裂化催化剂的催化裂化反应性能进行测试。

用于加工加氢 LCO 的裂化性能评价条件：将 SC1-SC6 催化剂先在 25 800℃，100 % 水蒸汽下老化 12h，然后在小型固定流化床反应器（ACE）上评价，原料油为 SJZHLCO（加氢 LCO）（性质见表 3），反应温度 500℃。结果列于表 4-1。

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。

30

测试对比例 1-7

分别对对比例 1-6 提供的方法制备的催化裂化催化剂 DC1-DC6 及

对比例 7 的常规 FCC 催化剂 DC7 的催化裂化反应性能进行测试。

DC1-DC7 催化剂先在 800℃, 100% 水蒸汽下老化 12h, 然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, 评价方法见测试实施例 1, ACE 实验的原料性质见表 3, 结果列于表 4-2。

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。

表 1-1 实施例 1-6 所得改性 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	实施例 4	实施例 5	实施例 6
分子筛编号	SZ1	SZ2	SZ3	SZ4	SZ5	SZ6
RE ₂ O ₃ 含量/重%	5.5	8.4	6.2	5.5	5.4	6.1
Na ₂ O 含量/重%	0.08	0.14	0.12	0.07	0.08	0.10
Ga ₂ O ₃ 含量/重%	0.79	1.48	2.01	0.47	-	-
B ₂ O ₃ 含量/重%	-	-	-	0.66	1.0	4.0
P ₂ O ₅ 含量/重%	3.55	2.89	1.38	3.55	3.55	1.38
总 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	10.84	8.22	9.98	10.84	10.84	9.98
骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	11.95	8.79	10.87	11.95	11.95	10.87
骨架铝/总铝×100	90.7	93.5	91.8	90.7	90.7	91.8
非骨架铝/总铝×100	9.3	6.5	8.2	9.3	9.3	8.2
晶胞常数/nm	2.442	2.45	2.445	2.442	2.442	2.445
结晶度/%	70.5	71.7	75.3	70.6	70.3	75.4
晶格崩塌温度/℃	1083	1066	1078	1083	1081	1076
比表面积/(m ² /g)	645	666	655	644	647	656
总孔体积/(mL/g)	0.411	0.393	0.383	0.410	0.412	0.386
微孔体积/(mL/g)	0.257	0.278	0.273	0.256	0.258	0.273
二级孔孔体积/(mL/g)	0.154	0.115	0.110	0.154	0.154	0.113
孔径 2.0-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积百分比/%	37.47	29.26	28.72	37.56	37.37	29.27
B 酸/L 酸 (强酸量比)	4.01	5.05	4.51	4.57	4.38	4.82

表 1-2 对比例 1-6 所得分子筛的性质

对比例编号	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
分子筛编号	DZ1	DZ2	DZ3	DZ4	DZ5	DZ6
RE ₂ O ₃ 含量/重%	0	2.7	6.2	5.6	5.2	5.6
Na ₂ O 含量/重%	1.3	1.5	0.79	0.09	0.08	0.50
Ga ₂ O ₃ 含量/重%	-	-	-	-	5.5	0.79
B ₂ O ₃ 含量/重%	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅ 含量/重%	-	-	1.38	3.55	3.55	-
总 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	4.94	4.85	10.67	10.84	10.84	9.74
骨架 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	10.39	7.83	11.39	11.95	11.95	11.95
骨架铝/总铝×100	47.59	61.99	93.65	90.7	90.7	81.5
非骨架铝/总铝×100	52.41	38.01	6.35	9.3	9.3	18.5
晶胞常数/nm	2.446	2.453	2.444	2.442	2.442	2.443
结晶度/%	60.1	59.5	58.1	70.4	70.1	63.1
晶格崩塌温度/℃	1038	1020	1047	1082	1080	1073
比表面积/(m ² /g)	615	598	645	646	637	634
总孔体积/(mL/g)	0.349	0.322	0.329	0.413	0.403	0.354
微孔体积/(mL/g)	0.255	0.249	0.309	0.258	0.253	0.281
二级孔孔体积/(mL/g)	0.094	0.073	0.020	0.155	0.150	0.073
孔径 2.0-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积百分比/%	26.93	22.67	6.08	37.53	37.22	20.62
B 酸/L 酸（强酸量比）	0.52	0.83	2.71	3.17	3.85	3.24

由表 1-1 和表 1-2 可见,本公开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, 分子筛中孔径 2.0-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积百分比比较高, 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 1-6 和对比例 1-6 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℃老化 17h)	相对结晶度保留 率/%
实施例 1	SZ1	70.5	40.46	57.39
实施例 2	SZ2	71.7	37.97	52.95
实施例 3	SZ3	75.3	44.21	58.71
实施例 4	SZ4	70.6	41.40	58.64
实施例 5	SZ5	70.3	40.36	57.41
实施例 6	SZ6	75.4	44.20	58.62
对比例 1	DZ1	60.1	4.30	7.15
对比例 2	DZ2	59.5	5.90	9.92
对比例 3	DZ3	58.1	21.01	36.16
对比例 4	DZ4	70.4	40.37	57.34
对比例 5	DZ5	70.1	36.14	51.56
对比例 6	DZ6	63.1	28.36	44.95

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
5 800℃，17h 的苛刻条件老化后，分子筛样品具有较高的相对结晶度保
留率，表明本发明提供的改性 Y 型分子筛具有高的水热稳定性。

表 3 加氢 LCO (SJZHLCO) 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 4-1 测试实施例 1-6 的测试结果

测试实施例编号	测试实施 例 1	测试实施 例 2	测试实施 例 3	测试实施 例 4	测试实施 例 5	测试实施 例 6
催化剂编号	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6
剂油比	5	5	5	5	5	5
反应温度/℃	500	500	500	500	500	500
产品分布/重%						
干气	1.25	1.46	1.21	1.22	1.31	1.25
液化气	17.82	17.36	17.12	17.41	17.75	17.05
焦炭	1.15	1.11	0.85	0.98	1.28	1.05
汽油	57.65	56.99	58.28	58.15	57.31	57.85
柴油	20.45	21.51	21.05	20.79	20.63	21.23
重油	1.68	1.57	1.49	1.45	1.72	1.57
合计	100	100	100	100	100	100
汽油中的 BTX 产 率（苯+甲苯+二 甲苯）重%	40.08	40.54	39.89	40.38	40.15	41.08
LCO 有效转化率 /%	75.47	74.35	75.4	75.56	75.06	74.9

表 4-2 测试对比例 1-7 的测试结果

测试对比例编号	测试对比例 1	测试对比例 2	测试对比例 3	测试对比例 4	测试对比例 5	测试对比例 6	测试对比例 7
催化剂编号	DC1	DC2	DC3	DC4	DC5	DC6	DC7
剂油比	9	8	5	5	5	5	5
反应温度/℃	500	500	500	500	500	500	500
产品分布/重%							
干气	2.25	2.37	2.09	1.79	1.62	1.91	2.6
液化气	10.17	10.87	14.35	15.45	15.75	15.19	11.3
焦炭	4.46	4.65	3.1	1.98	2.06	2.72	3.9
汽油	45.24	45.78	46.83	52.03	52.32	53.09	45.1
柴油	34.76	34.02	30.51	26.95	26.34	25.11	34.5
重油	3.12	2.31	3.12	1.8	1.91	1.98	2.6
合计	100	100	100	100	100	100	100
汽油中的 BTX 产率（苯+甲苯+二甲苯）重%	25.43	26.10	26.79	32.45	33.84	38.55	24.2
LCO 有效转化率 /%	55.41	56.65	61.18	67.48	68.07	68.28	56.4

由表 4-1 及表 4-2 所列的结果可见，本公开提供的催化裂化催化剂
5 具有很高的水热稳定性，明显更低的焦炭选择性，以及明显更高的汽油收率，并且，汽油中 BTX（苯+甲苯+二甲苯）的产率显著提高。

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。
10

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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4-11 重%，以
5 P_2O_5 计磷的含量为约 0.05-10 重%，以氧化钠计钠的含量不超过约 0.5 重%，以氧化物计活性元素的含量为约 0.1-5 重%，所述活性元素为镓和/或硼；所述改性 Y 型分子筛的总孔体积为约 0.36-0.48mL/g，孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔体积的比例为约 20-40%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.440-2.455nm，晶格崩塌温度不低于约
10 1060℃；非骨架铝含量占总铝含量的比例不高于约 10%，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 3.5。

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 型分子筛的孔径为 2-100nm 的二级孔的孔体积占总孔
15 体积的比例为约 28-38%；

所述改性 Y 型分子筛的非骨架铝含量占总铝含量的比例为约 5-9.5%；

所述改性 Y 型分子筛以 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 计的骨架硅铝比为约 7-14；

20 所述改性 Y 型分子筛的晶格崩塌温度为约 1065-1085℃；

采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 酸量的比值为约 3.5-6.5；

所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为约 70-80%；和/或

在 800℃下经 100%水蒸气老化 17h 后，所述改性 Y 型分子筛经
25 XRD 测定的相对结晶度保留率为约 38%以上。

3、根据前述权利要求中任一项所述的改性 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 型分子筛以氧化物计的稀土含量为约 4.5-10 重%，以 P_2O_5 计磷含量为约 0.1-6 重%，以氧化钠计钠的含量为约 0.05-0.3 重%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞常数为约 2.442-2.451nm；骨架硅铝比以 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 计为约 8.5-12.6；
30 为约 2.442-2.451nm；骨架硅铝比以 $n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$ 计为约 8.5-12.6；

优选地，所述稀土包括选自 La、Ce、Pr、Nd，和它们的任意组合的稀土元素；

优选地，所述活性元素为镓，所述改性 Y 型分子筛的镓含量以氧化镓计为约 0.1-3 重%，

优选地，所述活性元素为硼，所述改性 Y 型分子筛的硼含量以氧化硼计为约 0.5-5 重%；或者

5 优选地，所述活性元素为镓和硼，以氧化镓和氧化硼计，所述改性 Y 型分子筛的镓和硼的总含量为约 0.5-5 重%。

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；

10 (2)使所述离子交换后的分子筛在约 350-480℃的温度和约 30-90 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 4.5-7 h，得到缓和水热超稳改性的分子筛；

(3)使所述缓和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)使所述磷改性分子筛与含有活性元素的溶液接触进行改性处理，并经过焙烧，得到所述改性 Y 型分子筛，其中所述活性元素为镓和/或硼。

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：

25 温度为约 15-95℃，时间为约 30-120min，所述 NaY 分子筛、稀土盐和水的重量比为约 1: (0.01-0.18): (5-20)，

优选地，以所述离子交换后的分子筛的干基重量为基准，所得离子交换后的分子筛的钠含量以氧化钠计不超过约 9.5 重%。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的方法，其中，所述离子交换后的分子筛的晶胞常数为约 2.465-2.472nm，以氧化物计稀土含量为约 4.5-13 30 重%，以氧化钠计钠的含量为约 4.5-9.5 重%。

7、根据权利要求 4-6 中任一项所述的方法，其中，所述稀土盐为氯化稀土或者硝酸稀土。

8、根据权利要求 4-7 中任一项所述的方法，其中，在步骤（2）中，使所述离子交换后的分子筛在约 380-460℃ 的温度和约 40-80 体积%水蒸汽气氛下焙烧约 5-6 h；

5 优选地，所得缓和/水热超稳改性的分子筛的晶胞常数为约 2.450-2.462nm，含水量不超过约 1 重%。

9、根据权利要求 4-8 中任一项所述的方法，其中，在步骤（3）中， SiCl_4 与以干基重量计的所述缓和/水热超稳改性的分子筛的重量比为约（0.1-0.7）：1，所述接触反应的温度为约 200-650℃，反应时间为约 10 min 至约 5 h；

10 优选地，所述步骤（3）进一步包括用水对所得气相超稳改性的分子筛进行洗涤直至洗涤后的洗涤液中检测不出游离的 Na^+ 、 Cl^- 及 Al^{3+} 等离子，洗涤条件可以为：洗涤液 pH 值为约 2.5-5.0，洗涤温度为约 30-60℃，水的用量与未经洗涤的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约（6-15）：1。

15 10、根据权利要求 4-9 中任一项所述的方法，其中，步骤（4）中酸处理的条件包括：酸处理温度为约 80-99℃，酸处理时间为约 1-4 h，所述酸溶液包括有机酸和/或无机酸，所述酸溶液中的酸、所述酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约（0.001-0.15）：（5-20）：1；

20 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、水杨酸和它们的任意组合；和/或

优选地，所述无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸、硫酸和它们的任意组合。

25 11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，步骤（4）中所述的酸处理进一步包括：使所述气相超稳改性的分子筛先与无机酸溶液接触，再与有机酸溶液接触；

其中，与无机酸溶液接触的条件包括：时间为约 60-120min，接触温度为约 90-98℃，所述无机酸溶液中的无机酸、所述无机酸溶液中的水和以干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约
30 （0.01-0.05）：（5-20）：1；以及

与有机酸溶液接触的条件包括：时间为约 60-120min，接触温度为约 90-98℃，所述有机酸溶液中的有机酸、所述有机酸溶液中的水和以

干基重量计的所述气相超稳改性的分子筛的重量比为约 (0.02-0.1): (5-20): 1。

12、根据权利要求 4-11 中任一项所述的方法，其中，所述磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和它们的任意组合；

5 优选地，所述步骤 (5) 进一步包括：将所述酸处理后的分子筛与含有磷化合物的溶液接触，在约 15-100℃ 的条件下接触反应约 10-100min，所述含有磷化合物的溶液中以 P_2O_5 计的磷、所述含有磷化合物的溶液的水与所述酸处理后的分子筛的重量比为约 (0.0005-0.10): (2-5): 1。

10 13、根据权利要求 4-12 中任一项所述的方法，其中，所述含有活性元素的溶液为镓盐的水溶液和/或硼化合物的水溶液；

优选地，所述步骤 (6) 进一步包括：使所述磷改性分子筛与镓盐的水溶液混合均匀后在约 15-40℃ 下静置约 24-36h，所述镓盐的水溶液中以氧化物计的镓、所述镓盐的水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.001-0.03): (2-3): 1；优选地，所述镓盐选自 $Ga(NO_3)_3$ 、 $Ga_2(SO_4)_3$ 、 $GaCl_3$ 和它们的任意组合，或者，

20 优选地，所述步骤 (6) 进一步包括：使所述磷改性分子筛升温至约 60-99℃ 后，在水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h，所述水溶液中以氧化物计的硼、所述水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.045): (2.5-5): 1，优选地，所述硼化合物选自硼酸、硼酸盐、偏硼酸盐、多硼酸盐和它们的任意组合；或者

25 优选地，所述步骤 (6) 进一步包括：使所述磷改性分子筛升温至约 85-95℃ 后，在第一水溶液中与硼化合物接触混合约 1-2 h，过滤后将分子筛物料与含有镓盐的第二水溶液混合均匀后在约 15-40℃ 下静置约 24-36h；所述第一水溶液中以氧化物计的硼、所述第一水溶液中的水和以干基重量计的所述磷改性分子筛的重量比为约 (0.005-0.03): (2.5-5): 1，所述第二水溶液中以氧化物计的镓、所述第二水溶液中的水和以干基重量计的所述分子筛物料的重量比为约 (0.001-0.02): (2-3): 1。

14、根据权利要求 4-13 中任一项所述的方法，其中，步骤 (6) 中所述的焙烧在如下条件下进行：焙烧温度为约 350-600℃，焙烧时间为

约 1-5 h。

15、一种催化裂化催化剂，以所述催化剂的干基重量为基准，所述催化剂含有约 10-50 重 % 的改性 Y 型分子筛、以氧化铝计约 10-40 重 % 的氧化铝粘结剂和以干基计约 10-80 重 % 的粘土，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 4-14 中任一项所述的方法制备得到的改性 Y 型分子筛。

16、权利要求 1-3 中任意一项所述的改性 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，

10 优选地，所述烃类原料为加氢轻循环油(LCO)；和/或

优选地，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，剂油比为约 3-10 重量比。