

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.10.14.

30 Priorité : 22.10.13 CN 2013104997039; 22.10.13  
CN 2013104997363; 22.10.13 CN  
2013104999689; 22.10.13 CN 2013105011883.

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.04.15 Bulletin 15/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : CHINA PETROLEUM & CHEMICAL  
CORPORATION — CN et RESEARCH INSTITUTE OF  
PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC — CN.

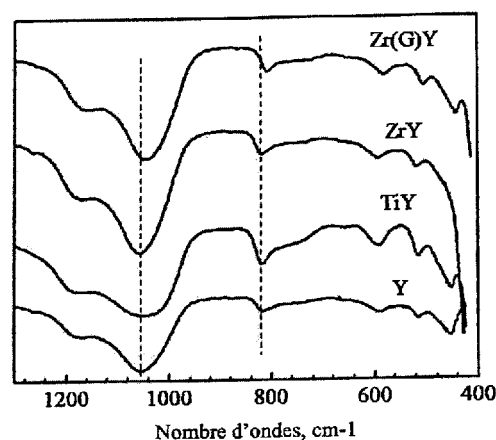
72 Inventeur(s) : LONG JUN, TIAN HUIPING, YU  
SHANQING et WANG ZHENBO.

73 Titulaire(s) : CHINA PETROLEUM & CHEMICAL  
CORPORATION, RESEARCH INSTITUTE OF PETRO-  
LEUM PROCESSING, SINOPEC.

74 Mandataire(s) : GEVERS FRANCE Société par  
actions simplifiée.

54 ZEOLITE Y MODIFIEE PAR METAL, SA PREPARATION ET SON UTILISATION.

57 La présente invention concerne une zéolite Y modifiée  
par métal, sa préparation et son utilisation. Ladite zéolite  
contient de 1 à 15 % en poids d'un métal du groupe IVB en  
tant qu'oxyde et est caractérisée en ce que le rapport entre  
la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite  
et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéo-  
lite n'est pas supérieur à 0,2; et/ou en ce que le rapport  
entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dé-  
formée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique  
dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,8):1.



## Zéolite Y modifiée par métal, sa préparation et son utilisation

### Domaine technique

La présente invention concerne une zéolite Y modifiée par métal, sa préparation et son utilisation.

### Contexte

La charge de craquage catalytique devenant de plus en plus lourde, il est essentiel que le catalyseur de craquage catalytique ait à la fois une activité supérieure et des stabilités thermique et hydrothermique supérieures afin d'augmenter les capacités de conversion lourde et de non-contamination aux métaux lourds. Par conséquent, il est nécessaire que le composant actif principal dans le catalyseur de craquage catalytique, c'est-à-dire la zéolite Y, ait des stabilités thermique et hydrothermique élevées, et reste une contribution appropriée de centres actifs acides.

La zéolite Y modifiée par terres rares (RE) a des stabilités thermique et hydrothermique relatives élevées, et est largement utilisée dans le catalyseur FCC (« Fluid Catalytic Cracking » pour craquage catalytique fluide).

Cependant, la brusque flambée du prix des terres rares se traduit par l'augmentation notable du coût du catalyseur FCC. Par conséquent, il est souhaitable d'introduire d'autres ions métalliques dans la zéolite Y, de réduire la teneur en terres rares dans la zéolite Y et de garantir une stabilité hydrothermique comparable à la zéolite Y dotée d'une teneur élevée en terres rares.

Les documents CN1350887A, CN1765492A et US2007010698A1 proposent des méthodes de préparation de zéolites Y modifiées par métal. Cependant, en comparaison à la zéolite Y modifiée par terres rares, les zéolites Y modifiées par métal ci-dessus ont de médiocres stabilités thermique et hydrothermique.

Les documents CN101898144A et CN101134576A proposent la modification de l'ossature de zéolites Y afin d'augmenter les stabilités thermique et hydrothermique des zéolites Y. Cependant, les zéolites Y modifiées par métal autre que les terres rares obtenues produisent un faible rendement d'essence dans le craquage catalytique.

### Résumé

Ciblant les problèmes de la technique antérieure, la présente invention propose une zéolite Y modifiée par métal et sa méthode de préparation. La zéolite Y modifiée par métal est modifiée par des éléments métalliques sans terres rares, et a une stabilité thermique et hydrothermique comparable à la zéolite Y modifiée par terres rares. Et

lors de son utilisation dans le catalyseur de craquage catalytique, le catalyseur peut présenter d'excellentes propriétés en matière d'activités de craquage, de rendement d'essence, et de sélectivité de coke.

Dans un aspect, la présente invention concerne une zéolite Y modifiée par métal, caractérisée en ce que : le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2 ; et/ou le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,8):1.

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de la zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une matière brute de zéolite Y est soumise à une déshydratation de sorte que la matière brute ait une teneur en eau en poids non supérieure à 5 % ;
- (2) la zéolite Y obtenue à l'étape (1) est mise en contact avec un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique, et le mélange résultant est facultativement filtré et/ou séché ;
- (3) la zéolite Y obtenue à l'étape (2) est calcinée à 300 à 700 °C, de préférence pendant au moins 0,5 heure, par exemple de 0,5 à 5 heures ;
- (4) la zéolite Y obtenue à l'étape (3) est mise en contact avec une solution acide aqueuse, puis calcinée à 400 à 800 °C dans une condition de vapeur de 1 à 100 % pendant 0,5 à 5 heures pour produire la zéolite Y modifiée par métal contenant le métal du groupe IVB ; la concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, est de 0,1 à 2,0 moles/L.

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de la zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une zéolite Y est traitée par mise en contact avec une solution acide et/ou une solution aqueuse d'EDTA ; ledit acide étant un acide organique et/ou un acide inorganique ;
- (2) le produit obtenu à l'étape (1) est déshydraté à une température en dessous de 400 °C, de sorte que la teneur en eau dans la zéolite ne soit pas supérieure à 5 % en poids ;
- (3) la zéolite obtenue à l'étape (2) est imprégnée d'un métal dans un solvant organique ;
- (4) la zéolite Y imprégnée de métal obtenue à l'étape (3) et un solvant organique sont ajoutés dans une cuve à un rapport en poids solide-liquide de 1:(5 à 50) et mélangés, un gaz inerte tel qu'un ou plusieurs parmi l'azote et l'hélium est introduit dans la cuve,

et la cuve est conservée à une pression de 0 à 2,0 MPa (pression manométrique) à une température dans la plage de la température ambiante à 200 °C pendant au moins une heure, par exemple 1 à 48 heures ; une filtration et/ou un séchage sont facultativement conduits, de préférence une filtration et un séchage sont conduits ; (5) la zéolite obtenue à l'étape (4) est calcinée ; la calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte, la température de calcination est de 300 à 700 °C, le temps de calcination est d'au moins 0,5 heure, par exemple de 0,5 à 5 heures.

Dans un autre aspect, la présente invention concerne également un catalyseur de craquage catalytique contenant la zéolite Y modifiée par métal et sa méthode de préparation.

Spécifiquement, la présente invention implique les solutions techniques suivantes :

1. Zéolite Y modifiée par métal, qui contient 1 à 15 % en poids d'un métal du groupe IVB en tant qu'oxyde, dans laquelle la zéolite Y modifiée par métal a un rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de 0,1 à 0,8, par exemple 0,2 à 0,8.
2. Zéolite Y modifiée par métal selon la solution 1, qui a une superficie spécifique de 600 à 850 m<sup>2</sup>/g ou 600 à 750 m<sup>2</sup>/g, une taille de maille élémentaire  $a_0$  de 2,448 à 2,458 nm ou 2,450 à 2,455 nm, une cristallinité non inférieure à 60 %, et facultativement un rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rapport atomique Si/Al d'ossature) de 5 à 50 et le pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm) étant de 30 à 50 % ou 50 % à 65 %.
3. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans laquelle le métal modificateur est Ti et/ou Zr, dans laquelle par rapport à la zéolite Y non modifiée, la fréquence de vibration de valence antisymétrique (1 050 à 1 150 cm<sup>-1</sup>) et la fréquence de vibration de valence symétrique (750 à 820 cm<sup>-1</sup>) dans le spectre infrarouge de la zéolite Y modifiée par métal ne se décalent pas vers le rouge dans une direction vers la fréquence inférieure.
4. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, qui a une formule de composition chimique anhydre, en tant qu'oxyde et en poids, de (0-2)Na<sub>2</sub>O•(1-15)MO<sub>2</sub>•(10-25)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•(65-75)SiO<sub>2</sub>

$(0,1-1,2)\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-10)\text{MO}_2\cdot(20-24)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(67-74)\text{SiO}_2$ , dans laquelle M est un métal du groupe IVB, choisi parmi un ou plusieurs parmi Ti, Zr, Hf et Rf.

5. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans laquelle le métal du groupe IVB est Ti et/ou Zr, et la zéolite Y modifiée par métal est exempte à la fois de Ti d'ossature et de Zr d'ossature.

6. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans laquelle le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2.

7. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans laquelle la teneur en métal du groupe IVB en tant qu'oxyde est de 1 à 10 % en poids.

8. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans laquelle le métal du groupe IVB comprend Ti et/ou Zr.

9. Procédé de préparation d'une zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une zéolite Y est mise en contact avec une solution acide et/ou une solution aqueuse d'EDTA ; ledit acide étant un acide organique et/ou un acide inorganique ;
- (2) le produit obtenu à l'étape (1) est déshydraté à une température en dessous de 400 °C, de sorte que la teneur en eau dans la zéolite ne soit pas supérieure à 5 % en poids ;
- (3) la zéolite obtenue à l'étape (2) est imprégnée d'un métal dans un solvant organique ;
- (4) la zéolite Y imprégnée de métal obtenue à l'étape (3) et un solvant organique sont ajoutés dans une cuve à un rapport en poids solide-liquide de 1:5 à 50, un gaz inerte est introduit dans la cuve, et la cuve est conservée à une pression de 0 à 2,0 MPa, de préférence 0,1 à 2 MPa (pression manométrique) à une température dans la plage allant de la température ambiante à 200 °C pendant au moins une heure ; une filtration et/ou un séchage sont facultativement conduits ;
- (5) la zéolite obtenue à l'étape (4) est calcinée ; la calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte, la température de calcination est de 300 à 700 °C, le temps

de calcination est de 0,5 à 5 heures.

10. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (1), la zéolite Y est une ou plusieurs parmi une zéolite NaY, NaHY, NaNH<sub>4</sub>Y, NH<sub>4</sub>Y, HY, USY, DASY, une zéolite Y échangée une fois – calcinée une fois, une zéolite Y échangée deux fois – calcinée deux fois, et une zéolite Y échangée deux fois – calcinée une fois.

11. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (1), la zéolite Y est mise en contact avec la solution acide dans un rapport en poids solide-liquide de 1:5 à 1:20 à une température dans une plage allant de la température ambiante à 100 °C pendant au moins 0,5 heure, puis filtrée et lavée ; la solution acide a une concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, de 0,1 à 1 mole/L.

12. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le temps de contact est de 0,5 à 3 heures ; l'acide est un acide inorganique et/ou un acide organique ; dans lequel l'acide inorganique est un ou plusieurs parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ; et l'acide organique est un ou plusieurs parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

13. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), la déshydratation vise à calciner la zéolite obtenue à l'étape (1) à 200 à 400 °C pendant 2 à 10 heures.

14. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (3), l'imprégnation avec le métal dans le solvant organique comprend le mélange du solvant organique dans lequel un composé contenant un métal du groupe IVB est dissous avec la zéolite obtenue à l'étape (2), et le mélange résultant est conservé pendant au moins 0,5 heure, dans lequel le rapport en poids solide-liquide de la zéolite Y et du solvant organique est de 1:(0,5 à 5).

15. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (3), le mélange résultant est conservé au repos ou agité pendant 0,5 à 12 heures.

16. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (3), le rapport en poids solide-liquide de la zéolite Y et du solvant organique est de 1:1 à 2.

17. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le composé contenant le métal du groupe IVB est un composé contenant Ti et/ou un composé contenant Zr ; le composé contenant Ti est un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle, et le fluotitanate d'ammonium, et le composé contenant Zr est un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de zirconium, et l'isopropoxyde de zirconium.

18. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (4), la cuve est conservée pendant 1 à 48 heures.

19. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (4), la pression est de 0,5 à 1,5 MPa, la température va de la température ambiante à 150 °C, le temps est de 4 à 24 heures, et le rapport en poids solide-liquide de la zéolite et du solvant organique est de 1:5 à 30.

20. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (5), la température de calcination est de 450 à 650 °C, et le temps de calcination est de 1 à 4 heures.

21. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique de l'étape (3) et/ou (4) a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids.

22. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique de l'étape (3) et/ou (4) a une teneur en eau non supérieure à 3 % en poids ; et la zéolite Y obtenue à l'étape (2) a une teneur en eau non supérieure à 3 % en poids.

23. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique est un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les

alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que les alcanes chlorurés.

24. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique a un point d'ébullition normal de 40 à 100 °C.

25. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique est de préférence un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la butanone, et le trichlorométhane.

26. Procédé de préparation d'une zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une matière brute de zéolite Y est soumise à une déshydratation de sorte que la matière brute ait une teneur en eau en poids non supérieure à 5 % ;
- (2) la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) est mise en contact avec un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique, et le mélange résultant est facultativement filtré et/ou séché ;
- (3) la zéolite Y obtenue à l'étape (2) est calcinée à 300 à 700 °C ;
- (4) la zéolite Y obtenue à l'étape (3) est mise en contact avec une solution acide aqueuse, puis calcinée à 400 à 800 °C pour produire la zéolite Y modifiée par métal contenant le métal du groupe IVB ; la concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, est de 0,1 à 2,0 moles/L.

27. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), le rapport en poids de mélange entre le composé contenant le métal du groupe IVB, la zéolite Y et le solvant organique est de 0,01 à 0,15:1:1 à 50, dans lequel le poids du composé contenant le métal du groupe IVB est calculé en tant qu'oxyde, et la zéolite Y est calculée dans une base sèche.

28. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), le rapport en poids composé contenant le métal du groupe IVB (en tant qu'oxyde) : zéolite Y (base sèche) : solvant organique est de 0,01 à 0,1:1:5 à 30.

29. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), la procédure de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à



l'étape (1) avec le composé contenant le métal du groupe IVB et le solvant organique et de filtration et/ou séchage facultatifs comprend les étapes suivantes : le composé contenant le métal du groupe IVB, le solvant organique et la zéolite Y sont mélangés et mis en contact à une température dans une plage de la température ambiante à 100 °C pendant au moins 0,5 heure, puis facultativement filtrés, et ensuite facultativement séchés.

30. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), la procédure de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) avec le mélange du composé contenant le métal du groupe IVB et le solvant organique et de filtration et/ou séchage facultatifs du mélange résultant est conduite une fois ou plus d'une fois.

31. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (3), la température de calcination est de 350 à 650 °C, le temps de calcination est de 2 à 4 heures, l'atmosphère de calcination est un air séché et/ou un gaz inerte.

32. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (4), la condition de mise en contact de la zéolite Y obtenue à l'étape (3) et de la solution acide aqueuse comprend les caractéristiques suivantes : le rapport en poids (rapport solide-liquide) entre la zéolite Y obtenue à l'étape (3) et la solution acide aqueuse est de 1:5 à 20, la température de contact est dans une plage de la température ambiante à 100 °C, le temps de contact est d'au moins 0,5 heure ; la solution acide aqueuse a une concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, de 0,1 à 2 moles/L.

33. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel la solution acide aqueuse a une concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, de 0,5 à 2 moles/L.

34. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique est un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que les alcanes chlorurés.

35. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique est choisi parmi un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane,

l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la butanone, le trichlorométhane.

36. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique a un point d'ébullition normal de 40 à 100 °C.

37. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids.

38. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 1 % en poids.

39. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (2), la température de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) et du mélange du composé contenant le métal du groupe IVB et du solvant organique est une température qui permet au solvant organique d'être dans un état liquide.

40. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le composé contenant le métal du groupe IVB comprend un composé contenant Ti et/ou un composé contenant Zr.

41. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel le composé contenant Ti est un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle, le fluotitanate d'ammonium, et le composé contenant Zr est un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de zirconium et l'isopropoxyde de zirconium.

42. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (1), la matière brute de zéolite Y est une ou plusieurs parmi une zéolite NaY, une zéolite NaHY, une zéolite NaNH<sub>4</sub>Y, une zéolite NH<sub>4</sub>Y et une zéolite HY.

43. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (1), la matière brute de zéolite Y a une teneur en eau, après déshydratation, non supérieure à 1 % en poids.

44. Procédé selon l'une quelconque des solutions précédentes, dans lequel à l'étape (4), la calcination est conduite dans une atmosphère de vapeur de 1 à 100 %.
45. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des solutions 1 à 8, qui est obtenue ou peut être obtenue par le procédé de l'une quelconque des solutions 9 à 44.
46. Catalyseur de craquage catalytique, par rapport au poids du catalyseur, contenant 10 à 60 % en poids d'une zéolite Y modifiée par métal, 10 à 60 % en poids d'une argile et 5 à 50 % en poids d'un liant, dans lequel ladite zéolite Y modifiée par métal est la zéolite Y modifiée par métal de l'une quelconque des solutions 1 à 8.
47. Catalyseur de craquage catalytique selon la solution 46, dans lequel le catalyseur de craquage catalytique contient de 20 à 55 % en poids de la zéolite Y modifiée par métal du groupe IVB, 15 à 60 % en poids de l'argile et 10 à 40 % en poids du liant.
48. Catalyseur de craquage catalytique selon la solution 46, dans lequel le catalyseur contient en outre d'autres tamis moléculaires utilisés habituellement dans le catalyseur de craquage catalytique, lesdits autres tamis moléculaires incluent des tamis moléculaires de type Y, des tamis moléculaires à structure MFI, et des tamis moléculaires SAPO.
49. Catalyseur de craquage catalytique selon la solution 46, dans lequel la teneur en autres tamis moléculaires habituellement utilisés dans le catalyseur de craquage catalytique n'est pas supérieure à 40 % en poids, telle que de 1 à 35 % en poids.
50. Méthode de préparation du catalyseur de craquage catalytique, qui comprend les étapes consistant à préparer une zéolite Y modifiée par métal, mélanger et mettre en bouillie la zéolite Y modifiée par métal et une argile et un liant, et sécher par pulvérisation le mélange résultant, dans laquelle ladite zéolite Y modifiée par métal est préparée selon le procédé de l'une quelconque des solutions 9 à 44.
51. Méthode selon la solution 50, dans laquelle l'argile est choisie parmi un ou plusieurs parmi le kaolin, l'halloysite, la rectorite, la diatomite, la montmorillonite, la bentonite et la sépiolite ; et le liant est choisi parmi un ou plusieurs parmi l'alumine hydratée, un sol d'alumine, la pseudobohémite, la bohémite, le monohydrate

d'alumine, le trihydrate d'alumine, et l'hydroxyde d'aluminium amorphe.

52. Solution selon l'une quelconque des solutions 1 à 51 ci-dessus, dans laquelle la zéolite Y modifiée par métal ne contient sensiblement aucun parmi V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Ag, Au, Cd, Hg, Sc et Y.

#### Brève description des dessins

La figure 1 est un spectre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) pour une zéolite Y type (Y) et les zéolites Y modifiées par métal préparées dans les exemples B.1.1.2, B.1.1.6 et B.1.2.4.

La figure 2 est un spectre à résonance magnétique nucléaire  $^{27}\text{Al}$  (RMN  $^{27}\text{Al}$ ) pour une zéolite Y type (Y) et les zéolites Y modifiées par métal préparées dans les exemples B.1.1.2, B.1.2.2 et B.1.2.5.

#### Description détaillée

##### *Zéolite modifiée*

La première zéolite Y modifiée par métal selon la présente invention est caractérisée en ce que le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2 ; par exemple 0,001 à 0,2 ; ou 0,02 à 0,18.

La deuxième zéolite Y modifiée par métal selon la présente invention est caractérisée en ce que le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,8):1 ; (0,2 à 0,8):1 ; (0,2 à 0,6):1 ; (0,1 à 0,6):1 ; ou (0,2 à 0,5):1.

La troisième zéolite Y modifiée par métal selon la présente invention est caractérisée en ce que le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2 ; par exemple 0,001 à 0,2 ; ou 0,02 à 0,18 ; et le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,8):1 ; (0,2 à 0,8):1 ; (0,2 à 0,6):1 ; (0,1 à 0,6):1 ; ou (0,2 à 0,5):1.

Les trois zéolites Y modifiées par métal ci-dessus sont en outre caractérisées par une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

(1) teneur en métal du groupe IVB, en tant qu'oxyde et par rapport à la zéolite Y modifiée par métal : 1 à 15 % en poids, ou 1 à 10 % en poids ;

(2) superficie spécifique : 600 à 850 m<sup>2</sup>/g, 600 à 750 m<sup>2</sup>/g, ou 630 à 730 m<sup>2</sup>/g ;

- (3) taille de maille élémentaire (exprimée en tant que  $a_0$ ) : 2,448 à 2,458 nm, 2,450 à 2,455 nm ; 2,449 à 2,455 nm ; ou 2,449 à 2,452 nm ;
- (4) cristallinité : non inférieure à 60 %, par exemple de 60 à 120 %, ou de 60 à 95 % ;  
et
- (5) rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  : 5 à 50, 5 à 20, 5 à 8, 5 à 6
- (6) le pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm) étant de 30 à 50 % ou de 50 % à 65 %, par exemple 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %.

Selon la présente invention, le métal du groupe IVB est choisi parmi un ou plusieurs parmi Ti, Zr, Hf et Rf, par exemple un ou plusieurs parmi Ti, Zr et Hf, de préférence Ti et/ou Zr.

Selon la présente invention, en tant qu'oxyde et en poids, la zéolite Y modifiée par métal a une formule de composition chimique anhydre, en tant qu'oxyde et en poids, de :

$(0-2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-15)\text{MO}_2 \cdot (10-25)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (65-75)\text{SiO}_2$ , ou

$(0,1-1,2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-10)\text{MO}_2 \cdot (20-24)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (67-74)\text{SiO}_2$  ;

dans laquelle M est un métal du groupe IVB choisi parmi un ou plusieurs parmi Ti, Zr, Hf et Rf.

Dans la zéolite Y modifiée par métal selon la présente invention, la plupart des ions métalliques du groupe IVB sont situés à l'intérieur de la zéolite, et une petite quantité d'ions sont présents sur la surface de la zéolite. Le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2.

Dans la présente invention, incluant les exemples suivants, les méthodes d'analyse de la zéolite sont comme suit :

La teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite désigne la teneur en métal du groupe IVB qui peut être mesurée dans la profondeur de 2 à 5 nm à partir de la surface de la zéolite en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite désigne la différence entre la teneur en métal du groupe IVB de la masse de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite. La teneur en métal du groupe IVB de la masse de la zéolite est la teneur en métal du groupe IVB dans la zéolite qui peut être obtenue via une méthode d'analyse chimique.

Le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et

l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique désigne le rapport entre l'aire des pics de spectre à un déplacement chimique de 40 et celle à un déplacement chimique de 60, mesuré par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ .

Les pores secondaires sont déterminés et mesurés selon la méthode normalisée RIPP151-90. Il peut être fait référence à Analytical Methods in Petrochemical Industry (RIPP Experiment Techniques), Yang Cuiding et al, Science Press, 1990.

La teneur élémentaire est déterminée par spectrométrie de fluorescence X.

La superficie spécifique est déterminée par la méthode BET.

La taille de maille élémentaire et la cristallinité sont déterminées par diffraction des rayons X selon les méthodes normalisées RIPP145-90 et RIPP146-90 respectivement. Il peut être fait référence à Analytical Methods in Petrochemical Industry (RIPP Experiment Techniques), Yang Cuiding et al, Science Press, 1990.

Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (c'est-à-dire le rapport atomique Si/Al d'ossature) est déterminé selon la méthode normalisée SH/T0339-92.

#### *Procédé de préparation de zéolite modifiée*

La présente invention concerne un procédé de préparation de la zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une matière brute de zéolite Y est soumise à une déshydratation de sorte que la matière brute ait une teneur en eau en poids non supérieure à 5 % ;
- (2) la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) est mise en contact avec un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique, et le mélange résultant est facultativement filtré et/ou séché ;
- (3) la zéolite Y obtenue à l'étape (2) est calcinée à 300 à 700 °C, de préférence pendant au moins 0,5 heure, par exemple 0,5 à 5 heures ;
- (4) la zéolite Y obtenue à l'étape (3) est mise en contact avec une solution acide aqueuse, puis calcinée à 400 à 800 °C dans une condition de vapeur de 1 à 100 % pendant 0,5 à 5 heures afin de produire la zéolite Y modifiée par métal contenant le métal du groupe IVB ; la concentration en acide, en tant que  $\text{H}^+$ , est de 0,1 à 2,0 moles/L.

La zéolite Y modifiée par métal préparée par le procédé mentionné ci-dessus est caractérisée par une ou plusieurs particularités choisies parmi les suivantes :

- (1) la plupart des ions métalliques du groupe IVB sont situés à l'intérieur de la zéolite, tandis qu'une petite quantité d'ions sont présents sur la surface de la zéolite ;
- (2) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la

- teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2 ;
- (3) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite est de 0,001 à 0,2 ;
- (4) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite est de 0,02 à 0,18 ;
- (5) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,2 à 0,8):1 ;
- (6) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est (0,2 à 0,6):1 ;
- (7) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,6):1 ; et
- (8) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,2 à 0,5):1.

#### Étape (1) : Déshydratation

La matière brute de zéolite Y peut être une ou plusieurs parmi la zéolite NaY, la zéolite  $\text{NH}_4\text{Y}$ , la zéolite HY, la zéolite  $\text{NaNH}_4\text{Y}$  et la zéolite NaHY, de préférence la zéolite NaY. La zéolite NaY peut être synthétisée par cristallisation. Après élimination de la liqueur mère, la zéolite cristallisée peut être utilisée dans la présente invention directement ou après lavage. La zéolite NaY peut être disponible dans le commerce ou peut être préparée selon la méthode de la technique antérieure, par exemple la méthode divulguée dans le document USP3671191.

La zéolite  $\text{NaNH}_4\text{Y}$  est une zéolite obtenue par échange de la zéolite NaY avec  $\text{NH}_4^+$  jusqu'à un certain point.

La zéolite NaHY peut être obtenue par calcination de la zéolite  $\text{NaNH}_4\text{Y}$  ou par échange de la zéolite NaY avec  $\text{H}^+$  jusqu'à un certain point.

La déshydratation est de préférence conduite à une température non supérieure à 400 °C. La déshydratation peut se faire par séchage ou calcination. Le séchage peut être une méthode de séchage classique ou une méthode de séchage sous vide. Lors de l'utilisation de la calcination pour déshydrater, la température de calcination est de préférence non supérieure à 400 °C, par exemple de 200 à 400 °C, habituellement 250 à 350 °C. La méthode de séchage classique comprend le séchage à la chaleur, le séchage à l'air, le séchage éclair ou le séchage par pulvérisation. La température de

séchage est habituellement non supérieure à 200 °C, par exemple de 80 à 200 °C. La zéolite déshydratée a de préférence une teneur en eau non supérieure à 3 % en poids, de préférence non supérieure à 1 % en poids.

Étape (2) : Mise en contact – Filtration facultative – Séchage facultatif

A l'étape (2), la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) est mise en contact avec un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique pour introduire le métal modificateur dans la zéolite.

Le procédé de mise en contact comprend le mélange et la mise en bouillie d'un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique et de la zéolite Y, qui est soumis à un échange d'ions à la température d'échange (ou la température de contact).

Après le contact, une filtration est facultativement conduite. Ensuite, un séchage est facultativement conduit.

Le contact peut se faire une fois ou plus d'une fois. Le contact dit « plus d'une fois » signifie que la zéolite obtenue par le traitement précédent est mise en contact avec un mélange d'un solvant organique et d'un composé du métal modificateur ; et après chaque contact, la filtration se fait facultativement, et le séchage se fait facultativement. Dans le cas d'un contact « plus d'une fois », il est préférable de sécher après le dernier contact. Dans le cas d'un contact « plus d'une fois », la zéolite Y obtenue par filtration peut être traitée directement avec un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique, ou peut être séchée et/ou calcinée, puis traitée avec un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique.

Il peut y avoir au moins un point de température dans la plage de températures d'échange, point auquel le solvant peut être présent dans un état liquide.

Dans chaque contact, le rapport en poids composé contenant un métal du groupe IVB (en tant qu'oxyde) : zéolite Y (base sèche) : solvant organique est de (0,01 à 0,15):1:(1 à 50), ou (0,01 à 0,14):1:(5 à 30), ou (0,02 à 0,11):1:(5 à 25), ou (0,01 à 0,1):1:(5 à 30).

Le temps de contact est par exemple d'au moins 0,5 heure, par exemple 0,5 à 5 heures, ou 1,5 à 3,5 heures.

La température de contact peut être une température à laquelle le solvant organique est dans un état liquide. La température d'échange peut être une plage de températures dans laquelle le solvant organique est dans un état liquide.

Habituellement, la température d'échange peut être une plage de températures, dont le point inférieur est supérieur au point de solidification du solvant organique, et dont le point supérieur est inférieur au point d'ébullition du solvant organique. Par exemple, la



température d'échange va de la température ambiante à une température qui est inférieure de 20 °C au point d'ébullition normal du solvant organique ; de 0 à 100 °C ; de la température ambiante à 100 °C ; de 0 à 100 °C et inférieure de 20 °C au point d'ébullition normal du solvant organique ; et de la température ambiante à 100 °C et inférieure de 20 °C au point d'ébullition normal du solvant organique. La température ambiante est de 15 à 40 °C. Le point d'ébullition normal signifie le point d'ébullition à 1 atm.

La température de séchage est habituellement non supérieure à 200 °C, par exemple de 0 à 200 °C, par exemple de la température ambiante à 150 °C, de la température ambiante à 120 °C, de 100 à 120 °C.

Le temps de séchage peut être de 4 à 48 heures, de 12 à 48 heures.

Le métal du groupe IVB peut être un ou plusieurs parmi Ti, Zr et Hf, de préférence Ti et/ou Zr.

Le composé contenant un métal du groupe IVB peut être un ou plusieurs composés contenant Ti et/ou Zr, par exemple un composé contenant Ti, un composé contenant Zr ou un composé contenant Ti et Zr. Le composé contenant un métal du groupe IVB est de préférence soluble dans le solvant organique utilisé, par exemple, sa solubilité dans le solvant organique n'est pas inférieure à 0,1 g du composé contenant un métal du groupe IVB/100 g du solvant organique. Le composé contenant Ti peut être un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle, et le fluotitanate d'ammonium, le composé contenant Zr peut être un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de zirconium, et l'isopropoxyde de zirconium.

Le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids, de préférence non supérieure à 1 % en poids, par exemple non supérieure à 0,1 % en poids, non supérieure à 0,01 % en poids, ou non supérieure à 0,001 % en poids. De préférence, dans le solvant organique, la teneur en substance organique en tant que solvant est non inférieure à 95 % en poids, de préférence non inférieure à 99 % en poids. Le solvant organique peut être un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que des alcanes chlorurés. Le point d'ébullition normal du solvant organique (1 atm) est de préférence de 40 à 100 °C, ce qui est à la fois favorable pour la dispersion du composant métallique, et favorable pour éliminer le solvant organique. Le solvant organique peut être par exemple un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol,

l'acétone, la butanone, et le trichlorométhane.

#### Étape (3) : Calcination

La température de calcination peut être par exemple de 300 à 700 °C, 350 à 650 °C, 400 à 620 °C ou 450 à 600 °C.

Le temps de calcination peut être par exemple de 0,5 à 5 heures, 1 à 5 heures, 2 à 4 heures.

L'atmosphère de calcination peut être par exemple une atmosphère d'air séché, et/ou une atmosphère de gaz inerte, de préférence une atmosphère de gaz inerte.

Le gaz inerte peut être l'azote et/ou l'hélium. Dans le cas de l'air séché, la teneur en eau dans celui-ci est en dessous de 1 % en volume, par exemple en dessous de 0,5 % en volume.

#### Étape (4) : Traitement acide – calcination

La température de mise en contact de la solution acide aqueuse avec la zéolite Y obtenue à l'étape (3) est dans une plage de la température ambiante à 100 °C, par exemple 75 à 95 °C.

Le temps de contact n'est pas inférieur à 0,2 heure, par exemple 0,5 à 5 heures.

Le rapport de contact solide-liquide (le rapport en poids entre la zéolite et la solution acide aqueuse) est de 1:5 à 20, par exemple 1:6 à 14.

La concentration de la solution acide aqueuse utilisée, en tant que  $H^+$ , est de 0,1 à 2 moles/L, 0,5 à 2 moles/L, 0,5 à 1,5 mole/L. Après le contact, la filtration est réalisée. Après la filtration, la zéolite mise en contact avec l'acide est lavée à l'eau pour éliminer l'acide libre, puis séchée et calcinée. La température de calcination est de 400 à 800 °C, de 500 à 600 °C. L'atmosphère de calcination est une condition de vapeur à 1 à 100 %. Le temps de calcination est de 0,5 à 5 heures, ou de 1 à 3 heures. L'acide utilisé à l'étape (4) est choisi parmi un ou plusieurs parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide formique, de préférence un ou plusieurs parmi l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique et l'acide formique.

Dans un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de la zéolite Y modifiée par métal, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une zéolite Y est traitée par mise en contact avec une solution acide et/ou une solution aqueuse d'EDTA ; dans laquelle ledit acide est un acide organique et/ou un acide inorganique ;

(2) le produit obtenu à l'étape (1) est déshydraté à une température en dessous de 400 °C, de sorte que la teneur en eau dans la zéolite ne soit pas supérieure à 5 % en

poids ;

(3) la zéolite obtenue à l'étape (2) est imprégnée d'un métal dans un solvant organique ;

(4) la zéolite Y imprégnée de métal obtenue à l'étape (3) et un solvant organique sont ajoutés dans une cuve à un rapport en poids solide-liquide de 1:5 à 50, un gaz inerte tel que l'azote et/ou l'hélium est introduit dans la cuve, et la cuve est conservée à une pression de 0 à 2,0 MPa (pression manométrique) à une température dans la plage de la température ambiante à 200 °C pendant au moins une heure, par exemple de 1 à 48 heures ; une filtration et/ou un séchage sont facultativement conduits, et la filtration et le séchage sont de préférence conduits ;

(5) la zéolite obtenue à l'étape (4) est calcinée ; la calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte, la température de calcination est de 300 à 700 °C, le temps de calcination est de 0,5 à 5 heures, ou supérieur à 0,5 heure.

La zéolite Y modifiée par métal préparée par le procédé mentionné ci-dessus est caractérisée par une ou plusieurs caractéristiques choisies parmi :

(1) la plupart des ions métalliques du groupe IVB sont localisés à l'intérieur de la zéolithe, tandis qu'une petite quantité d'ions sont présents sur la surface de la zéolite ;

(2) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2 ;

(3) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite est de 0,001 à 0,2 ;

(4) le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite est de 0,02 à 0,18 ;

(5) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,2 à 0,8):1 ;

(6) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,2 à 0,6):1 ;

(7) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,1 à 0,6):1 ; et

(8) le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de la zéolite est de (0,2 à 0,5):1.

#### Etape (1) : contact

La zéolite Y en tant que matière de départ peut être une ou plusieurs parmi NaY, NaHY,  $\text{NaNH}_4\text{Y}$ ,  $\text{NH}_4\text{Y}$ , HY, USY, une zéolite Y échangée une fois – calcinée une fois, une zéolite DASY, une zéolite Y échangée deux fois – calcinée deux fois, une zéolite Y échangée deux fois – calcinée une fois.

La zéolite Y échangée une fois – calcinée une fois peut être par exemple la zéolite Y obtenue en soumettant une zéolite NaY à un échange – une calcination ; la zéolite DASY peut être par exemple la zéolite Y obtenue en soumettant une zéolite Y à une calcination en présence de vapeur ; la zéolite Y échangée deux fois – calcinée deux fois peut être par exemple la zéolite Y obtenue en soumettant une zéolite NaY à deux échanges – deux calcinations ; la zéolite Y échangée deux fois – calcinée une fois peut par exemple être la zéolite Y obtenue en soumettant une zéolite NaY à deux échanges – une calcination ; et de préférence, l'échange est conduit avec  $\text{H}^+$  et/ou  $\text{NH}_4^+$ .

Le rapport en poids entre la zéolite Y (base sèche) et la solution acide (la solution acide aqueuse) ou la solution aqueuse d'EDTA (le rapport solide-liquide) est de 1:5 à 20. La température de contact est dans une plage de la température ambiante à 100 °C. Le temps de contact est d'au moins 0,5 heure, par exemple 0,5 à 3 heures. Après le contact, la filtration et le lavage peuvent se faire. La concentration en acide de la solution acide, en tant que  $\text{H}^+$ , est de 0,1 à 1 mole/L, 0,2 à 0,5 mole/L ou 0,5 à 1 mole/L. L'acide peut être un acide inorganique et/ou un acide organique. L'acide inorganique peut être un ou plusieurs parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ; l'acide organique peut être un ou plusieurs parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique. A l'étape (1), le lavage peut se faire avec de l'eau telle que de l'eau désionisée et de l'eau distillée afin d'éliminer l'acide dans la zéolite. Par exemple, le rapport en poids entre l'eau et la zéolite peut être de 5 à 20:1. La zéolite traitée obtenue à l'étape (1) a une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  non supérieure à 4,0 % en poids et de préférence non supérieure à 2,0 % en poids.

#### Etape (2) : calcination

La zéolite traitée obtenue à l'étape (1) peut être calcinée pour éliminer l'eau adsorbée. Grâce à la calcination, la teneur en eau dans la zéolite n'est pas supérieure à 5 % en poids, par exemple pas supérieure à 3 % en poids.

La température de calcination peut être de 200 °C à 400 °C, par exemple 300 à 350 °C.

Le temps de calcination peut être de 2 à 10 heures, par exemple de 2 à 4 heures.

La teneur en matière solide de la zéolite calcinée est non inférieure à 95 % en poids,

non inférieure à 97 % en poids, ou de 97 à 99,9 % en poids.

### Etape (3)

La zéolite imprégnée d'un métal dans un solvant organique comprend le mélange du composé contenant un métal du groupe IVB dans le solvant organique et de la zéolite, et la conservation du mélange pendant au moins 0,5 heure, par exemple 0,5 à 12 heures avec agitation ou sans agitation (au repos). Par exemple, le mélange peut être conservé avec agitation pendant 0,5 à 12 heures. Puis l'étape suivante peut être conduite, par exemple, en poursuivant avec l'étape (4), ou en répétant l'étape (3).

L'introduction d'un ou plusieurs métaux modificateurs dans la zéolite Y peut se faire grâce à une ou plus d'une imprégnation. Le rapport en poids solide-liquide entre la zéolite Y et le solvant organique peut être 1:(0,5 à 5), 1:(1 à 2), 1:(1 à 4) ou 1:(1,1 à 1,6). La température d'imprégnation est une température qui peut amener le solvant organique à être dans un état liquide. L'imprégnation peut se faire à la façon d'une imprégnation isométrique ou d'une imprégnation excessive. La température d'imprégnation n'est pas particulièrement limitée, par exemple, l'imprégnation peut se faire à température ambiante.

Le métal du groupe IVB est choisi parmi un ou plusieurs parmi Ti, Zr, Hf et Rf, de préférence Ti et/ou Zr. Le composé contenant le métal du groupe IVB peut être un ou plusieurs parmi un composé contenant Ti, un composé contenant Zr, un composé contenant Hf et un composé contenant Rf, par exemple un composé contenant Ti et/ou un composé contenant Zr. Le composé contenant un métal du groupe IVB peut être un sel inorganique et/ou un composé organométallique du métal du groupe IVB, par exemple, le composé contenant Ti peut être un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle et le fluotitanate d'ammonium. Le composé contenant Zr peut être un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de zirconium et l'isopropoxyde de zirconium.

Le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids, ou non supérieure à 3 % en poids, ou non supérieure à 1 % en poids. Le solvant organique peut être un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que les alcanes chlorurés. Le solvant organique peut avoir un point d'ébullition normal de 40 à 100 °C. Le solvant organique est de préférence un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la butanone, le trichlorométhane.

Etape (4) : introduction d'un gaz inerte – filtration facultative – séchage facultatif

La zéolite imprégnée et le solvant organique sont placés dans une cuve de réaction telle qu'un autoclave. Le rapport en poids solide-liquide entre la zéolite et le solvant organique est de 1:(5 à 50), par exemple 1:(5 à 30) ou 1:(5 à 10). En général, le solvant organique utilisé à l'étape (4) est identique à celui utilisé à l'étape (3). Un gaz inerte tel que l'azote et l'hélium peut être introduit dans la cuve de réaction. La pression de la cuve de réaction (pression manométrique) est de 0,0 à 2,0 MPa, ou 0,5 à 1,5 MPa. La température de la cuve de réaction va de la température ambiante à 200 °C, de la température ambiante à 150 °C, ou de la température ambiante à 90 °C. Les substances dans la cuve de réaction peuvent être conservées au repos ou sous agitation pendant au moins 1 heure, habituellement 1 à 48 heures, 2 à 24 heures, ou 4 à 24 heures.

Puis, la filtration et/ou le séchage peuvent être facultativement conduits. La filtration et le séchage sont de préférence conduits de sorte que la zéolite puisse être séparée du solvant organique. La filtration et le séchage peuvent être conduits de façon classique. Le procédé de séchage existant peut être adopté, tel qu'un séchage à l'air, un séchage éclair et un séchage par pulvérisation. Par exemple, la température de séchage peut être de 100 à 200 °C. Par exemple, le temps de séchage peut être de 1 seconde à 2 jours, par exemple de 6 à 24 heures.

Etape (5) : calcination

La zéolite obtenue à l'étape (4) est calcinée ; la calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte, la température de calcination est de 300 à 700 °C, le temps de calcination est de 0,5 à 5 heures, ou plus de 0,5 heure.

La calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte. La température de calcination est de 300 à 700 °C, 450 à 650 °C ou 500 à 600 °C. Le temps de calcination est de 0,5 à 5 heures, ou de 1 à 4 heures. Le gaz inerte comprend un ou plusieurs parmi l'azote et l'hélium.

#### *Catalyseur de craquage catalytique*

La présente invention concerne en outre un catalyseur de craquage catalytique, par rapport au poids total du catalyseur, contenant 20 à 60 % en poids de la zéolite Y modifiée par métal du groupe IVB selon la présente invention, 10 à 60 % en poids d'une argile et 5 à 50 % en poids d'un liant.

#### *Méthode de préparation du catalyseur de craquage catalytique*

La présente invention concerne également une méthode de préparation du catalyseur

de craquage catalytique, qui comprend les étapes consistant à mélanger et mettre en bouillie la zéolite Y modifiée par métal selon la présente invention et une argile et d'un liant, et sécher par pulvérisation le mélange résultant. Par exemple, de l'eau désionisée, l'argile et le liant peuvent être mélangés et mis en bouillie, et à la bouillie résultante est ajoutée la zéolite Y modifiée. Les technologies de séchage par pulvérisation et de calcination sont bien connues dans la technique, et ne seront donc pas évoquées en détail.

Selon la présente invention, l'argile est choisie parmi une ou plusieurs parmi le kaolin, l'halloysite, la rectorite, la diatomite, la montmorillonite, la bentonite, et la sépiolite, qui sont bien connus dans la technique.

Selon la présente invention, le liant désigne une substance, qui peut former un oxyde inorganique résistant à la chaleur après calcination. L'oxyde inorganique résistant à la chaleur comprend une ou plusieurs parmi l'alumine, la silice, la silice-alumine amorphe, de préférence l'alumine. Le liant est de préférence choisi parmi un ou plusieurs parmi l'alumine déshydratée, un sol d'alumine, la pseudobohémite, la bohémite, le trihydrate d'alumine, le monohydrate d'alumine, et l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Ces différents liants peuvent muter sous la forme de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  après calcination. Ces liants sont bien connus dans la technique.

La zéolite Y modifiée par métal IVB selon la présente invention présente une cristallinité élevée, une grande superficie spécifique et une stabilité thermique et hydrothermique élevée. Selon la présente invention, la zéolite Y est modifiée par le métal du groupe IV, sans utiliser la matière coûteuse des terres rares. Et la zéolite Y modifiée selon la présente invention peut conférer une stabilité thermique et hydrothermique comparable ou supérieure à la zéolite Y modifiée par terres rares. La zéolite Y modifiée selon la présente invention peut être utilisée dans le catalyseur de craquage catalytique pour remplacer la zéolite Y modifiée par terres rares. Le coût du catalyseur peut être réduit de façon remarquable.

Le catalyseur de craquage catalytique selon la présente invention présente une excellente performance dans les activités de craquage, le rendement d'essence et la sélectivité de coke.

#### Exemple

Dans les exemples suivants, la température ambiante utilisée est de 15 à 40 °C telle que 26 °C.

La microactivité (MA) d'huile légère est mesurée selon la méthode

normalisée RIPP92-90, où 5 g du catalyseur sont utilisés. La température de réaction est de 460 °C. La charge est un diesel léger de distillation directe ayant une plage de distillation de 235 à 337 °C. La composition de produit est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Selon la composition de produit, la microactivité est calculée comme suit :

microactivité (MA) d'huile légère = (la sortie d'essence (< 216 °C) + sortie de gaz + sortie de coke) / entrée de charge × 100 %

Dans les exemples et exemples comparatifs, les matières de départ utilisées sont disponibles dans le commerce et leurs caractéristiques techniques détaillées sont comme suit.

Matières brutes de zéolite, produit industriel, disponibles auprès de la société Sinopec Catalyst, division Qilu.

ReCl<sub>3</sub> (chlorure de terres rares mixtes), qualité industrielle, disponible auprès de la société Sinopec Catalyst, division Qilu.

Autres agents : chimiquement purs, sauf indication contraire.

Le volume de pore secondaire est mesuré selon la méthode normalisée RIPP151-90. Il peut être fait référence à Analytical Methods in Petrochemical Industry (RIPP Experiment Techniques), Yang Cuiding et al, Science Press, 1990. Selon l'isotherme d'adsorption, le volume de pore total de la zéolite est mesuré. Puis le volume de micropore de la zéolite est mesuré à partir de l'isotherme d'adsorption selon la méthode de traçage en T. Le volume de pore total moins le volume de micropore égale le volume de pore secondaire, et le pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm) est calculé à partir de la distribution de pore secondaire de la zéolite.

## A.1 Modification de la zéolite

### Exemple A.1.1.1

On a calciné 200 g de zéolite NaY à 300 °C pendant 3 heures (après calcination, la teneur en eau était de 1 % en poids). Après refroidissement jusqu'à température ambiante, on l'a placée dans 2 000 g d'éthanol (la teneur en éthanol = 99,9 % en poids). On a agité la bouillie résultante de façon homogène. A la bouillie, on a ajouté 10,5 g de nitrate de zirconium (Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O). Puis, on a agité le mélange résultant à



température ambiante pendant 2 heures, et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration dans un cuiseur à 100 °C pendant 24 heures, puis on l'a calciné à 600 °C pendant 2 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 2 000 g d'une solution aqueuse d'acide inorganique avec une concentration en acide de 1,0 mole/L (une solution d'acide chlorhydrique diluée). On a mélangé de façon homogène le mélange résultant, on l'a agité à 80 °C pendant 3 heures, puis filtré, lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 15 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite), et filtré. On a retiré le gâteau de filtration, et on l'a calciné dans une vapeur à 100 % à 600 °C pendant 1 heure. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(2)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.2

On a fait le vide dans 200 g de zéolite NaY à 200 °C sous 0,001 Pa pendant 4 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante (teneur en eau = 0,5 % en poids), on l'a placée dans 1 500 g d'éthanol (teneur en éthanol = 99,9 % en poids). On a agité de façon homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 15,7 g d'oxychlorure de zirconium ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Ensuite, on a agité le mélange résultant à température ambiante pendant 3 heures et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration dans un cuiseur à 100 °C pendant 24 heures, puis on l'a calciné à 500 °C pendant 3 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 1 500 g d'une solution aqueuse d'acide oxalique avec une concentration en acide de 2,0 moles/L. On a mélangé de façon homogène le mélange résultant, on l'a réchauffé jusqu'à 90 °C, agité pendant 1 heure, puis filtré et lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 15 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite). On a retiré le gâteau de filtration, et on l'a calciné dans une vapeur à 100 % à 500 °C pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(4)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.3

On a calciné 200 g de zéolite NaY à 300 °C pendant 3 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante (teneur en eau = 1 % en poids), on l'a placée dans 1 000 g de n-hexane (teneur en n-hexane = 99,5 % en poids). On a mélangé de façon homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 37,8 g d'isopropoxyde de

zirconium. On a agité le mélange résultant à température ambiante pendant 3 heures, et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration dans un cuiseur à 120 °C pendant 48 heures, et on l'a calciné à 500 °C (dans une atmosphère d'air sec, la teneur en eau dans l'air n'était pas supérieure à 0,2 % en volume) pendant 4 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 1 000 g d'une solution aqueuse d'acide inorganique (acide sulfurique) avec une concentration en acide de 0,5 mole/L. On a mélangé le mélange résultant à 80 °C pendant 3 heures, puis on l'a filtré et lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 20 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite). On a retiré le gâteau de filtration, et on l'a calciné à 500 °C, dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 3 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(8)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.4

On a calciné 200 g de zéolite NaY à 300 °C pendant 3 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, on l'a placée dans 1 000 g de butanone (teneur en butanone = 99,5 % en poids). On a agité de façon homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 14,2 g de tétrachlorure de titane. On a agité le mélange résultant à température ambiante pendant 2 heures, et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration dans un cuiseur à 120 °C pendant 24 heures, puis on l'a calciné à 450 °C dans une atmosphère d'azote pendant 4 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 1 000 g d'une solution aqueuse d'acide inorganique (acide chlorhydrique) avec une concentration en acide de 0,5 mole/L. On a mélangé de façon homogène le mélange, on l'a agité à 80 °C pendant 2 heures, puis filtré et lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 10 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite). On a retiré le gâteau de filtration, et on l'a calciné à 500 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Ti et on l'a dénommée Ti(4)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.5

On a fait le vide dans 200 g de zéolite NaY à 300 °C sous 0,001 Pa pendant 4 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, on l'a placée dans 2 000 g de cyclohexane (teneur en cyclohexane = 99,9 % en poids). On a agité de façon

homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 63,9 g de titanate de tétrabutyle. On a agité le mélange résultant à température ambiante pendant 3 heures et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration à 100 °C dans un cuiseur pendant 48 heures, puis on l'a calciné à 600 °C dans une atmosphère d'azote pendant 2 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 2 000 g d'une solution aqueuse d'acide oxalique avec une concentration en acide de 1,5 mole/L. On a mélangé de façon homogène le mélange, on l'a agité à 90 °C pendant 1 heure, puis filtré et lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 20 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite). On a retiré le gâteau de filtration, puis on l'a calciné à 600 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Ti et on l'a dénommée Ti(10)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.6

On a effectué le vide dans 200 g de zéolite NaY à 300 °C sous 0,001 Pa pendant 4 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, on l'a placée dans 3 000 g d'éthanol (teneur en éthanol = 99,9 % en poids). On a agité de façon homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 3,6 g de tétrachlorure de titane et 31,5 g de nitrate de zirconium. On a agité le mélange résultant à température ambiante pendant 3 heures, et on l'a filtré. On a séché le gâteau de filtration à 100 °C dans un cuiseur pendant 48 heures, puis on l'a calciné à 550 °C dans une atmosphère d'azote pendant 3 heures.

On a ajouté la zéolite Y calcinée ci-dessus à 3 000 g d'une solution aqueuse d'acide inorganique (acide nitrique) avec une concentration en acide de 1,0 mole/L. On a mélangé de façon homogène le mélange, on l'a agité à 80 °C pendant 2 heures, puis filtré et lavé avec de l'eau désionisée (le poids de l'eau de lavage était 20 fois supérieur au poids de la base sèche de la zéolite). On a retiré le gâteau de filtration, et on l'a calciné à 550 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 3 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Ti et Zr et on l'a dénommée Ti-Zr-Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.1.7

On a préparé une zéolite modifiée selon l'exemple A.1.1.4, sauf qu'après traitement avec l'acide inorganique, on a tout d'abord séché le gâteau de filtration, puis on l'a calciné à 500 °C dans une atmosphère d'air pour produire la zéolite modifiée

dénommée Ti(4)Y-1.

#### Exemple A.1.2.1

On a mélangé et mis en bouillie 200 g de zéolite NaY et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 45 mL d'une solution de 270 g/L de  $\text{RECl}_3$ . On a ajusté le mélange avec un acide chlorhydrique dilué au pH = 3,8, on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration résultant à 500 °C pendant 3 heures. Puis on a mélangé et mis en bouillie la zéolite Y résultante et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie, on a ajouté 45 g de sulfate d'ammonium. On a ajusté le mélange avec un acide chlorhydrique dilué au pH = 4,0, et on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration résultant à 600 °C, dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 3 heures. Enfin, on a obtenu une zéolite modifiée par RE et on l'a dénommée RE(8)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.2.2

On a placé 200 g de zéolite NaY dans 2 000 g d'eau désionisée. On a mélangé de façon homogène la bouillie résultante. A la bouillie, on a ajouté 31,4 g d'oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . On a réchauffé le mélange jusqu'à 90 °C, on l'a agité pendant 3 heures et filtré. On a séché le gâteau de filtration à 100 °C dans un cuiseur pendant 12 heures, et on l'a calciné à 500 °C pendant 3 heures. Puis, on a mélangé et mis en bouillie la zéolite Y calcinée et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 45 g de sulfate d'ammonium. On a ajusté le mélange avec un acide chlorhydrique dilué au pH = 4,0, on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration à 500 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(W)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.2.3

On a préparé une zéolite modifiée selon l'exemple A.1.2.2, sauf que l'on a utilisé 14,2 g de tétrachlorure de titane à la place de 31,4 g d'oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Ti et on l'a dénommée Ti(W)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.2.4

On a préparé une zéolite Y modifiée par Zr selon l'exemple 1 du document CN101134576A. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(G)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A1.

#### Exemple A.1.2.5

On a ajouté 200 g de  $\text{NH}_4\text{USY}$  (rapport atomique  $\text{Si}/\text{Al} = 5,2$ ) à 500 g d'éthanol absolu sous agitation violente pour former une suspension, à laquelle on a ajouté 50 g/L d'une solution de titanate de butyle – éthanol absolu (en tant que  $\text{TiO}_2$ ) sous agitation violente. On a séché à l'air le mélange toute une nuit sous agitation. On a calciné l'échantillon résultant à 500 °C pendant 5 heures pour produire des zéolites modifiées par Ti avec une teneur en titane de 2,4 % en poids et 9,1 % en poids, dénommées DT2 et DT9.

Tableau A1 Propriétés physiques et chimiques de zéolites Y modifiées par métal

Exemple A.1.1.X	1	2	3	4	5	6	7
Echantillon	Zr(2)Y	Zr(4)Y	Zr(8)Y	Ti(4)Y	Ti(10)Y	Ti-Zr-Y	Ti(4)Y-1
$\alpha 0$ , nm	2,452	2,450	2,449	2,451	2,449	2,449	2,455
cristallinité, %	77,6	73,7	70,3	72,6	69,1	68,8	73,0
Na <sub>2</sub> O, % en poids	1,0	0,9	0,7	0,9	0,8	1,0	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	22,8	22,5	21,8	22,8	21,3	20,9	22,8
SiO <sub>2</sub> , % en poids	73,6	72,5	69,7	72,1	68,8	70,5	72,0
ZrO <sub>2</sub> , % en poids	2,1	3,8	7,3	0	0	5,5	0
TiO <sub>2</sub> , % en poids	0	0	0	3,7	8,6	1,9	3,7
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	0	0	0	0	0	0	0
superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g	676	710	690	726	702	640	722
température de rupture de réseau, °C	1048	1044	1051	1046	1050	1051	1045
rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite	0,05	0,10	0,12	0,08	0,16	0,15	0,10
rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique	0,4	0,3	0,5	0,4	0,6	0,5	0,3
Pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm)	48,2	50,6	57,8	52,4	62,4	64,5	51,8

Tableau A1 (suite)

Exemple A.1.2.X		1	2	3	4	5	
Echantillon		RE(8)Y	Zr(W)Y	Ti(W)Y	Zr(G)Y	DT2	DT9
$\alpha 0$ , nm		2,451	2,450	2,452	2,451	2,458	2,448
cristallinité, %		62,7	50,6	53,9	64,2	69,9	63,0
Na <sub>2</sub> O, % en poids		1,0	0,8	1,0	0,8	1,1	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids		21,7	21,9	21,8	20,8	21,2	21,8
SiO <sub>2</sub> , % en poids		70,5	69,9	72,8	70,7	74,8	67,2
ZrO <sub>2</sub> , % en poids		0	7,0	0	7,5	0	0
TiO <sub>2</sub> , % en poids		0	0	3,9	0	2,4	9,1
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids		6,6	0	0	0	0	0
superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g		640	548	526	624	535	520
température de rupture de réseau, °C		1043	1028	1015	1030	1036	1036
rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite		-	1,8	1,2	-	1,0	1,3
rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique		-	0,05	0,06	0,02	0,01	0,04

## A.2 Stabilité de la zéolite modifiée

On a vieilli les zéolites Y modifiées préparées selon les exemples A.1.1.1 à A.1.1.7 et A.1.2.1 à A.1.2.5 à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures pour déterminer la cristallinité et la superficie spécifique, et on a calculé la rétention de cristallinité et la rétention de superficie spécifique. Les résultats sont énumérés dans le tableau A2. On a soumis les zéolites vieilles au test de microactivité (MA) d'huile légère. Les résultats sont énumérés dans le tableau A2.

Tableau A2 Propriétés physiques et chimiques des zéolites Y modifiées par métal après le vieillissement hydrothermique

Exemple A.2.1.X	1	2	3	4	5	6	7
zéolite Y	Zr(2)Y	Zr(4)Y	Zr(8)Y	Ti(4)Y	Ti(10)Y	Ti-Zr-Y	Ti(4)Y-1
Rétention de cristallinité, %	60,5	62,1	64,7	63,9	65,9	66,3	63,2
Rétention de superficie spécifique, %	62,4	65,0	66,7	64,1	67,8	68,0	65,2
800 °C/8 h, activité	81	84	86	85	86	87	84

Tableau A2 (suite)

Exemple A.2.2.X	1	2	3	4	5	
Zéolite Y	RE(8)Y	Zr(W)Y	Ti(W)Y	Zr(G)Y	DT2	DT9
Rétention de cristallinité, %	63,2	45,5	50,2	60,8	60,2	62,0
Rétention de superficie spécifique, %	65,5	50,8	51,6	64,9	61,6	62,9
800 °C/8 h, activité	84	75	75	80	70	72

### Exemple A.2.1.8

Selon l'exemple A.1.1.5, on a préparé des zéolites Y modifiées par Ti ayant des teneurs en Ti (telles que TiO<sub>2</sub>) de 1 % en poids, 2 % en poids, 7 % en poids, 12 % en poids, 15 % en poids. Les propriétés physiques et chimiques sont énumérées dans le tableau A3. On a vieilli ces zéolites Y modifiées par Ti à 800 °C à une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures pour déterminer la cristallinité et la superficie spécifique, et on a calculé la rétention de cristallinité et la rétention de superficie spécifique. On a soumis les zéolites vieilles au test de microactivité (MA) d'huile légère. Les résultats sont énumérés dans le tableau A3.

### Exemple A.2.2.6

Selon l'exemple A.1.2.1, on a préparé des zéolites Y modifiées par RE ayant des teneurs en RE de 1 % en poids, 2 % en poids, 12 % en poids, 15 % en poids. On a



énuméré les propriétés physiques et chimiques dans le tableau A3. On a vieilli les zéolites Y modifiées par RE à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures pour déterminer la cristallinité et la superficie spécifique, et on a calculé la rétention de cristallinité et la rétention de superficie spécifique. On a soumis les zéolites vieilles au test de microactivité (MA) d'huile légère. Les résultats sont énumérés dans le tableau A3.

Tableau A3

	Exemple A.2.1.8							Exemple A.2.2.6			
	1,0	2,0	7,0	12,0	15,0	0	0	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub> , % en poids											
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	0	0	0	0	0	1,0	2,0	12,0	15,0		
Na <sub>2</sub> O, % en poids	1,1	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8	1,0	1,0	0,9		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	23,2	22,8	21,4	19,2	16,5	22,0	21,8	20,2	17,2		
SiO <sub>2</sub> , % en poids	73,3	72,8	68,7	66,9	67,1	74,5	73,5	66,0	66,2		
α0, nm	2,449	2,450	2,452	2,455	2,455	2,455	2,457	2,458	2,460		
Cristallinité, %	71,2	70,6	72,8	71,1	69,8	70,2	68,4	62,2	60,8		
superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g	674	680	690	666	645	620	653	560	490		
Température de rupture de réseau, °C	1042	1045	1050	1046	1046	1030	1044	1045	1045		
rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite	0,02	0,05	0,12	0,15	0,17						
Zéolite n°	Ti(1)Y	Ti(2)Y	Ti(7)Y	Ti(12)Y	Ti(15)Y						
Après le vieillissement hydrothermique											
Rétention de cristallinité, %	62,2	61,2	63,6	66,0	64,5	60,0	63,4	66,2	65,0		
Rétention de superficie spécifique, %	61,9	63,8	63,4	67,7	66,6	62,2	64,5	67,0	65,9		
800 °C/8 h, activité	82	85	87	85	85	80	82	83	83		

### A.3 Catalyseur

#### Exemple A.3.1.1

On a utilisé la zéolite Y modifiée préparée selon la présente invention, Zr(8)Y, en tant que composant actif pour préparer le catalyseur selon la méthode de préparation classique du catalyseur de craquage catalytique. La préparation était la suivante. Selon un rapport zéolite (base sèche) : kaolin (base sèche) : pseudobohémite (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : sol d'alumine (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 38:34:20:8, on a mélangé et mis en bouillie le kaolin et de l'eau décationnée. A la bouillie résultante, on a ajouté le sol d'alumine, et on a ajouté en outre la pseudobohémite sous agitation continue. Après 30 minutes d'agitation, on a ajouté au colloïde une liqueur contenant la zéolite. On a mélangé de façon homogène le mélange résultant, on l'a séché par pulvérisation et mis en forme pour produire un catalyseur, dénommé C1.

On a prétraité le catalyseur à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 17 heures. Puis on a mis à l'essai le catalyseur prétraité sur un lit fluidisé fixe à petite échelle (ACE) pour une évaluation de catalyseur. La charge pour l'évaluation était Wuhun III, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A4. La température de réaction, le rapport catalyseur-huile, la VSHP et le résultat d'évaluation sont énumérés dans le tableau A5.

où,

conversion = rendement d'essence + rendement de gaz liquéfié + rendement de gaz sec + rendement de coke

sélectivité de coke = rendement de coke \* 100/conversion

#### Exemple A.3.2.1

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.1, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite RE(8)Y à la place de la zéolite Zr(8)Y pour produire un catalyseur dénommé DC1. Puis on a évalué DC1 selon l'exemple A.3.1.1. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau A5.

#### Exemple A.3.2.2

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.1, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite Zr(W)Y à la place de la zéolite Zr(8)Y pour produire un catalyseur dénommé DC2. Puis on a évalué DC2 selon l'exemple A.3.1.1. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau A5.

Tableau A4

Charge	Wuhun III
Masse volumique (20 °C), g/cm <sup>3</sup>	0,9044
Réfraction (20 °C)	1,5217
Viscosité (100 °C), mm <sup>2</sup> /s	9,96
Point de congélation, °C	40
Point d'aniline, °C	95,8
C, % en poids	85,98
H, % en poids	12,86
S, % en poids	0,55
N, % en poids	0,18
Carbone résiduel, % en poids	3,0
Plage de distillation, °C	
Point initial de distillation	
5 %	243
10 %	294
30 %	316
50 %	395
70 %	429
90 %	473
	-

Tableau A5

Exemple	A.3.1.1	A.3.2.1	A.3.2.2
Catalyseur	C1	DC1	DC2
Temp. de réaction, °C	500	500	500
Rapport en poids catalyseur-huile	5	5	5
VSHP, h <sup>-1</sup>	16	16	16
Distribution de production, % en poids			
Gaz sec	1,15	1,10	1,18
gaz liquéfié	11,15	11,66	12,03
coke	4,02	5,45	4,65
essence	56,40	53,08	50,30
diesel	20,17	21,46	23,02

Huile lourde	7,11	7,25	8,82
Conversion, % en poids	72,72	71,29	68,16
Sélectivité de coke	5,53	7,64	6,82

### Exemple A.3.1.2

Selon l'exemple A.1.1.1, on a ajusté la quantité utilisée de nitrate de zirconium pour préparer une zéolite Y modifiée par Zr, dénommée Zr(6)Y, dans laquelle le rapport entre la quantité utilisée de nitrate de zirconium (en tant que  $\text{ZrO}_2$ ) et la quantité en poids de la zéolite était de 6:100 en poids.

On a mélangé 323 g de pseudobohémite (ayant une teneur en matière solide de 62 % en poids) et 1 343 g d'eau désionisée. On a agité le mélange pendant 15 minutes et on l'a mélangé de façon homogène pour produire une bouillie de pseudobohémite, dont on a ajusté la valeur de pH avec de l'acide chlorhydrique dilué à 3,5. On a vieilli la bouillie résultante à température ambiante pendant 6 heures. A la bouillie vieillie, on a ajouté 447 g de kaolin (ayant une teneur en matière solide de 76 % en poids) et 372 g de sol d'alumine (ayant une teneur en alumine de 21,5 % en poids). On a agité la bouillie résultante pendant 60 minutes. A la bouillie ci-dessus, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Zr(6)Y modifiée ci-dessus et 880 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 550 °C pendant 1 heure pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C11. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C11, mesurée par XRF, était de 2,2 % en poids.

### Exemple A.3.1.3

On a préparé une zéolite Y modifiée par Zr selon l'exemple A.1.1.2, dénommée Zr(10)Y, où  $\text{ZrO}_2$ :zéolite = 10:100.

On a ajouté 421 g de kaolin (ayant une teneur en matière solide de 76 % en poids), 465 g de sol d'alumine (ayant une teneur en alumine de 21,5 % en poids) et 732 g d'eau désionisée et on les a mis en bouillie dans une cuve de bouillie, à laquelle on a ajouté 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée (acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, le rapport molaire acide chlorhydrique / alumine = 0,15, et ayant une teneur en matière solide de 12 % en poids). Après agitation pendant 60 minutes, on a ajouté à la

cuve une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Zr(10)Y modifiée ci-dessus et de 880 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 550 °C pendant 1 heure pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C21. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C21, mesurée par XRF, était de 3,5 % en poids.

#### Exemple A.3.1.4

On a mélangé et mis en bouillie 447 g de kaolin, 372 g de sol d'alumine et 800 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 60 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Ti(2)Y modifiée ci-dessus et de 880 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 650 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C31. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur C31, mesurée par XRF, était de 0,75 % en poids.

#### Exemple A.3.1.5

On a mélangé et mis en bouillie 447 g de kaolin, 372 g de sol d'alumine et 800 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 60 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Ti(4)Y modifiée ci-dessus et de 880 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 650 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C41. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur C41, mesurée par XRF, était de 1,5 % en poids.

#### Exemple A.3.1.6

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.5, sauf que l'on a utilisé la même quantité de Ti(4)Y-1 à la place de la zéolite Ti(4)Y pour produire le catalyseur, dénommé C41-1.

#### Exemple A.3.1.7

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.5, sauf que l'on a utilisé une zéolite REY préparée selon la méthode antérieure (rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ , teneur en terres rares = 3,8 % en poids, teneur en  $\text{Na}_2\text{O} = 0,4$  % en poids) à la place d'une partie de la zéolite Ti(4)Y. Le rapport en poids entre la zéolite REY préparée selon la méthode antérieure et la zéolite Ti(4)Y était de 1:1 pour produire un catalyseur, dénommé C41-2.

#### Exemple A.3.1.8

Selon l'exemple A.1.1.4, on a ajusté la quantité utilisée de tétrachlorure de titane pour préparer une zéolite Y modifiée par Ti, dénommée Ti(8)Y, où le rapport entre la quantité utilisée de tétrachlorure de titane (tel que  $\text{TiO}_2$ ) et la quantité en poids de la zéolite était de 8:100 en poids.

On a mélangé et mis en bouillie 421 g de kaolin, 698 g de sol d'alumine et 900 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 250 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 60 minutes.

Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Ti(8)Y modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 700 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C51. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur C51, mesurée par XRF, était de 3,0 % en poids.

#### Exemple A.3.1.9

On a utilisé les mêmes matières de départ que celles utilisées à l'exemple A.3.1.2, à l'exception de la zéolite Y modifiée par métal.

On a mélangé et agité 355 g de pseudobohémite et 1 478 g d'eau désionisée pendant 30 minutes pour produire une bouillie de pseudobohémite, dont on a ajusté le pH avec une quantité appropriée d'acide chlorhydrique dilué à 3,8. On a vieilli la bouillie résultante à 60 °C pendant 2 heures. A la bouillie vieillie, on a ajouté 395 g de kaolin et 465 g de sol d'alumine. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes. Puis à la bouillie, on a ajouté une bouillie formée par mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Ti-Zr-Y modifiée ci-dessus et de 880 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que

l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 600 °C pendant 3 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C61.

#### Exemple A.3.2.3

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.8, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite RE(8)Y à la place de la zéolite Ti(8)Y pour produire un catalyseur, dénommé DC11. La teneur en RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du catalyseur DC11, mesurée par XRF, était de 2,32 % en poids.

#### Exemple A.3.2.4

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.8, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite Ti(W)Y à la place de la zéolite Ti(8)Y pour produire un catalyseur, dénommé DC21. La teneur en TiO<sub>2</sub> du catalyseur DC21, mesurée par XRF, était de 2,40 % en poids.

#### Exemple A.3.2.5

On a préparé un catalyseur selon l'exemple A.3.1.2, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite Zr(W)Y à la place de la zéolite Zr(6)Y pour produire un catalyseur, dénommé DC31. La teneur en ZrO<sub>2</sub> du catalyseur DC31, mesurée par XRF, était de 2,18 % en poids.

On a prétraité les catalyseurs C11 à C61 et DC11 à DC31 à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures. Puis on a mis à l'essai le catalyseur prétraité sur un lit fluidisé fixe à petite échelle (ACE) pour une évaluation de catalyseur. La charge pour l'évaluation était Wuhun III, dont les propriétés sont montrées dans le tableau A4. La température de réaction, le rapport catalyseur-huile, la VSHP et le résultat d'évaluation sont énumérés dans le tableau A6  
où conversion = rendement d'essence + rendement de gaz liquéfié + rendement de gaz sec + rendement de coke.



Tableau A6 Résultat d'évaluation

Exemple	A.3.1.2	A.3.1.3	A.3.1.4	A.3.1.5	A.3.1.6	A.3.1.7	A.3.1.8	A.3.1.9	A.3.2.3	A.3.2.4	A.3.2.5
Catalyseurs	C11	C21	C31	C41	C41-1	C41-2	C51	C61	DC11	DC21	DC31
Zéolites	Zr(6)Y	Zr(10)Y	Ti(2)Y	Ti(4)Y	Ti(4)Y-1	Ti(4)Y REY	Ti(8)Y	Ti-Zr-Y	RE(8)Y	Ti(W)Y	Zr(W)Y
Temp. de réaction, °C	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Rapport en poids catalyseur-huile	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04	8,04
VSHP, h <sup>-1</sup>	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Distribution de production, % en poids											
Gaz sec	1,35	1,32	1,33	1,34	1,33	1,3	1,32	1,35	1,34	1,34	1,35
gaz liquéfié	14,04	13,61	13,30	14,43	14,21	13,96	14,52	14,26	13,58	13,35	13,72
coke	6,71	6,86	7,52	7,05	7,13	7,42	6,76	6,71	8,02	7,29	7,12
essence	54,11	53,52	52,98	53,44	53,25	53,51	53,24	53,87	52,22	49,87	50,55
diesel	16,76	16,84	16,96	16,65	16,94	16,71	16,94	16,84	16,89	17,19	17,37
Huile lourde	7,03	7,85	7,91	7,09	7,14	7,1	7,22	6,97	7,95	10,96	9,89
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Conversion, % en poids	76,21	75,31	75,13	76,26	75,92	76,19	75,84	76,19	75,16	71,85	72,74
coke/conversion	0,08805	0,09109	0,10009	0,09245	0,09391	0,09739	0,08914	0,08807	0,10671	0,10146	0,09788

## B.1 Modification de zéolite

### Exemple B.1.1.1

- (1) A température ambiante, on a mélangé et agité 200 g de zéolite NaY (base sèche, 75 % en poids) et 1 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ayant une concentration molaire de 0,5 mole/L pendant 30 minutes. Après filtration, on a lavé le gâteau de filtration avec 1 500 mL d'eau désionisée pour produire une zéolite NaY traitée à l'acide, qui avait une teneur en Na<sub>2</sub>O de 3,5 % en poids ;
- (2) On a calciné la zéolite NaY traitée à l'acide à 300 °C pendant 3 heures pour produire une zéolite ayant une teneur en matière solide de 96 % en poids, dénommée F1 ;
- (3) On a dissous 5,23 g de nitrate de zirconium Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O dans 200 g d'éthanol (analytiquement pur, teneur en éthanol = 99,9 % en poids) pour produire une liqueur d'imprégnation. On a mélangé de façon homogène la liqueur d'imprégnation et la zéolite Y traitée F1 et on les a conservées au repos à température ambiante pendant 1 heure.
- (4) On a mélangé le produit de l'étape (3) et 800 mL d'éthanol et on les a transférés dans un autoclave, dans lequel on a introduit de l'azote. On a conservé la pression à 0,5 MPa. Puis, on a conservé le mélange au repos à température ambiante pendant 12 heures. Après filtration, on a séché à la chaleur le gâteau de filtration à 100 °C pendant 24 heures.
- (5) On a calciné le produit de l'étape (4) dans une atmosphère d'azote à 500 °C pendant 4 heures pour produire une zéolite Y modifiée par Zr, dénommée ZrY(1), dont les propriétés sont montrées dans le tableau B2.

### Exemple B.1.1.2 à exemple B.1.1.7

En référence à l'exemple B.1.1.1, on a préparé des zéolites modifiées selon le procédé de la présente invention. Les conditions d'opération et les propriétés de produit sont montrées dans le tableau B2.

### Exemple B.1.1.8

On a préparé une zéolite modifiée selon l'exemple B.1.1.1, sauf qu'à l'étape (4), on a introduit l'azote et on a conservé la pression (pression manométrique) à 0 MPa. On a dénommé la zéolite modifiée obtenue ZrY(1)-1, dont les propriétés sont montrées dans le tableau B2.

#### Exemple B.1.1.9

On a préparé une zéolite modifiée selon l'exemple B.1.1.1, sauf qu'à l'étape (1) : (1) à température ambiante, on a mélangé et agité 200 g de zéolite NaY (base sèche, 75 % en poids) et 1 500 mL d'une solution d'EDTA ayant une concentration molaire de 0,5 mole/L pendant 30 minutes. Après filtration, on a lavé le gâteau de filtration avec 1 500 mL d'eau désionisée pour produire une zéolite NaY traitée à l'acide, qui avait une teneur en Na<sub>2</sub>O de 3,5 % en poids ;

Les étapes (2) à (5) étaient identiques à celles de l'exemple B.1.1.1. On a dénommé la zéolite modifiée obtenue ZrY(1)-2, dont les propriétés sont montrées dans le tableau B2.

#### Exemple B.1.2.1

On a mis en bouillie 200 g de zéolite NaY (la même que celle de l'exemple B.1.1.1) et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie, on a ajouté 60 g de sulfate d'ammonium. On a ajusté la bouillie résultante avec de l'acide chlorhydrique dilué au pH = 4,0, on l'a réchauffée jusqu'à 80 °C et échangée pendant 1 heure. Après filtration et lavage à l'eau, on a calciné le gâteau de filtration à 550 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. On a répété la procédure ci-dessus deux fois pour produire une zéolite Y modifiée.

Ensuite, on a mis en bouillie la zéolite Y résultante et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie, on a ajouté 45 mL d'une solution de RECl<sub>3</sub> (270 g/L). On a ajusté la bouillie résultante avec de l'acide chlorhydrique dilué au pH = 3,8, on l'a réchauffée jusqu'à 80 °C et échangée pendant 1 heure. Au mélange, on a ajouté 45 g de sulfate d'ammonium, et on a agité le mélange résultant pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration à 550 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu une zéolite REY modifiée par terres rares et on l'a dénommée REY, dont les propriétés sont montrées dans le tableau B3.

#### Exemple B.1.2.2

On a préparé la zéolite modifiée selon B.1.1.2, sauf que l'on a dissous la même quantité d'oxychlorure de zirconium ZrOCl<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O dans 200 g d'eau désionisée. Enfin, on a obtenu une zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée Zr(W)Y, dont les propriétés sont montrées dans le tableau B3.

#### Exemple B.1.2.3

On a mis en bouillie 200 g de zéolite NaY et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 60 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On a ajusté la bouillie à un pH de 3,8, on l'a réchauffée jusqu'à 80 °C, et échangée pendant 2 heures. Après filtration et lavage avec de l'eau, on a calciné le gâteau de filtration à 600 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 2 heures.

On a mis en bouillie la zéolite calcinée et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 45 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 31,4 g d'oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  pour conduire un second échange d'ions sensiblement à la même température et pendant la même durée que le premier échange. Après filtration et lavage avec de l'eau, on a calciné le gâteau de filtration à 600 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu une zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée  $\text{Zr}(\text{J})\text{Y}$ , dont les propriétés sont montrées dans le tableau B3.

#### Exemple B.1.2.4

On a préparé une zéolite Y modifiée par Zr selon l'exemple 1 du document CN101134576A. Enfin, on a obtenu la zéolite modifiée par Zr et on l'a dénommée  $\text{Zr}(\text{G})\text{Y}$ , dont les propriétés sont montrées dans le tableau B3.

#### Exemple B.1.2.5

On a ajouté 200 g de zéolite DASY0.0 à 500 g d'éthanol absolu sous agitation violente pour former une suspension, à laquelle on a ajouté 50 g/L d'une solution de titanate de butyle – éthanol absolu (en tant que  $\text{TiO}_2$ ) sous agitation violente. On a séché à l'air le mélange toute une nuit sous agitation. On a calciné l'échantillon résultant à 500 °C pendant 5 heures pour produire des zéolites modifiées par Ti avec une teneur en titane de 7,9 % en poids, dénommées  $\text{Ti}(\text{D})\text{Y}$ .

On pouvait voir à partir des spectres IR-TF de zéolites Y modifiées sur la figure 1 que la fréquence de vibration de valence antisymétrique (1 050 à 1 150  $\text{cm}^{-1}$ ) et la fréquence de vibration de valence symétrique (750 à 820  $\text{cm}^{-1}$ ) de la zéolite  $\text{Zr}(\text{G})\text{Y}$  fournie dans la technique antérieure (par exemple l'exemple B.1.2.4) présentaient un décalage vers le rouge dans une direction vers la fréquence inférieure, montrant que Zr était entré dans la structure d'ossature de la zéolite Y. Les zéolites Y modifiées fournies par la présente invention (par exemple  $\text{ZrY}$  et  $\text{TiY}$ ) ne présentaient pas le

décalage vers le rouge, montrant que Zr et Ti n'étaient pas entrés dans la structure d'ossature de la zéolite.

On pouvait voir à partir des spectres RMN-<sup>27</sup>Al de zéolites Y modifiées sur la figure 2 que la zéolite Y modifiée présentait beaucoup d'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique (déplacement chimique 60) et peu d'aluminium d'ossature à coordination hexaédrique (déplacement chimique 0). En comparaison avec la zéolite Y, le pic d'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique de la zéolite ZrY préparée par la méthode d'imprégnation de solution organique devenait plus large et se déplaçait vers le déplacement chimique inférieur, montrant que Zr entrant à l'intérieur de la zéolite interagissait avec l'ossature de la zéolite [AlO<sub>4</sub>]. Cette interaction amenait le pic de spectre d'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique à se déplacer vers un champ supérieur, tandis que le pic de spectre d'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée était notable (déplacement chimique 40). Le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique pouvait être par exemple de 0,1 à 0,6. Les zéolites Zr(W)Y et Ti(D)Y, préparées selon l'exemple B.1.2.2 (imprégnation de solution aqueuse) et l'exemple B.1.2.5, ne présentaient aucun changement notable de pic d'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée, montrant que Zr ou Ti avait peu d'interaction avec l'ossature de la zéolite [AlO<sub>4</sub>], et que le rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique était inférieur à 0,1. On pourrait voir que la méthode de modification selon la présente invention était plus favorable pour que les ions métalliques entrent à l'intérieur de la zéolite, interagissent avec l'ossature de la zéolite [AlO<sub>4</sub>], et aient un effet de stabilisation de la structure d'ossature de la zéolite.

Tableau B1

Matière brute	NaY	DASY(0,0)	Echangée une fois – calcinée une fois
Composition élémentaire, % en poids			
Na <sub>2</sub> O	12,8	1,2	3,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,9	23,6	23,4
SiO <sub>2</sub>	64,4	71,7	72,0
Taille de maille élémentaire, nm	2,466	2,448	2,453
Cristallinité, %	81,6	65,6	78,0
Superficie spécifique totale, m <sup>2</sup> /g	762	620	644
Volume de pore total, mL/g	0,377	0,353	0,352

Tableau B2

Exemple	B.1.1.1	B.1.1.2	B.1.1.3	B.1.1.4	B.1.1.5
Etape (1)	Matière brute de zéolite Y	NaY	DASY(0.0)	échangée une fois – calcinée une fois	NaY
	Concentration de solution acide, mole/L	0,5	0,1	0,2	0,5
	Acide	acide chlorhydrique	acide chlorhydrique	acide sulfurique	acide chlorhydrique
	Rapport en poids solution acide:zéolite	10	10	10	10
	Teneur en Na <sub>2</sub> O après traitement, % en poids	3,5	0,6	1,2	0,8
Etape (2)	Température de calcination, °C	300	300	350	300
	Temps de calcination, heures	3	3	3	3
	Teneur en eau, % en poids	4	3	1,5	4
Etape (3)	Composé contenant un métal du groupe IVB	nitrate de zirconium	isopropoxyde de zirconium	isopropoxyde de zirconium	tétrachlorure de titane
	Solvant	éthanol	n-hexane	n-hexane	butanone
	Teneur en eau dans le solvant, % en poids	0,1	0,1	0,2	0,3
	Rapport en poids solvant:zéolite	1,3	1,5	1,2	1,3

Rapport en poids sel métallique (en tant qu'oxyde):zéolite	0,01	0,03	0,06	0,10	0,02
Solvant utilisé	éthanol	éthanol	n-hexane	n-hexane	butanone
Rapport en poids solvant:zéolite	5,1	10,0	10,0	10,0	5,1
Gaz inerte introduit	azote	azote	azote	azote	azote
Pression, MPa	0,5	1,0	0,5	0,8	0,5
Température, °C	26	25	60	25	25
Temps, heure	12	8	5	8	5
Manière	repos	agitation	agitation	repos	agitation
Température de séchage, °C	100	120	120	120	100
Temps de séchage, heure	24	6	6	6	12
Gaz inerte	azote	azote	azote	azote	azote
Température de calcination, °C	500	550	550	550	500
Temps de calcination, heure	4	2	3	3	3
Zéolite Y modifiée par métal, n°	ZrY(1)	ZrY(3)	ZrY(6)	ZrY(10)	TiY(2)
Na <sub>2</sub> O, % en poids	1,0	0,5	0,8	0,6	1,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	23,3	23,5	22,2	20,5	22,8
SiO <sub>2</sub> , % en poids	73,8	72,8	70,5	67,8	73,1
ZrO <sub>2</sub> , % en poids	0,9	2,8	6,1	10,5	
TiO <sub>2</sub> , % en poids					2,2



$\alpha 0$ , nm	2,456	2,448	2,450	2,452	2,451
Cristallinité, %	78,8	64,7	70,6	72,2	76,9
Superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g	710	616	624	635	702
température de rupture de réseau, °C	1048	1050	1045	1047	1044
Rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique	0,2	0,3	0,5	0,6	0,2
Pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm)	32,5	42,8	48,7	50,3	38,6

Tableau B2 (suite)

	Exemple	B.1.1.6	B.1.1.7	B.1.1.8	B.1.1.9
Etape (1)	Matière brute de zéolite Y	échangée une fois – calcinée une fois	échangée une fois – calcinée une fois	NaY	NaY
	Concentration de solution acide, mole/L	1,0	1,0	0,5	0,5
	Acide	acide acétique	acide oxalique	acide chlorhydrique	EDTA
	Rapport en poids solution acide:zéolite	10	10	10	10
	Teneur en Na <sub>2</sub> O après traitement, % en poids	1,0	1,0	3,5	3,5
Etape (2)	Température de calcination, °C	350	350	300	300
	Temps de calcination, heures	3	3	3	3
	Teneur en eau, % en poids	1,8	1,5	4	4
Etape (3)	Composé contenant un métal du groupe IVB	titanate de butyle	titanate de butyle + nitrate de zirconium	nitrate de zirconium	nitrate de zirconium
	Solvant	cyclohexane	éthanol	éthanol	éthanol
	Teneur en eau dans le solvant, % en poids	0,2	0,1	0,1	0,1
	Rapport en poids solvant:zéolite	1,5	1,5	1,3	1,3

	Rapport en poids sel métallique (en tant qu'oxyde):zéolite	0,10	0,08	0,01	0,01
Etape (4)	Solvant utilisé	cyclohexane	éthanol	éthanol	éthanol
	Rapport en poids solvant:zéolite	10,0	8,0	5,1	5,1
	Gaz inerte introduit	azote	azote	azote	azote
	Pression, MPa	0,5	1,5	0,0	0,5
	Température, °C	25	80	26	26
	Temps, heure	10	24	12	12
	Manière	Agitation	Agitation	Repos	Repos
	Température de séchage, °C	120	120	100	100
Etape (4)	Temps de séchage, heure	6	24	24	24
Etape (5)	Gaz inerte	azote	azote	azote	azote
	Température de calcination, °C	550	550	500	500
	Temps de calcination, heure	2	3	4	4
	Zéolite Y modifiée par métal, n°	TY(10)	Ti-Zr-Y	ZrY(1)-1	ZrY(1)-2
	Na <sub>2</sub> O, % en poids	1,0	0,8	1,0	0,9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	21,5	21,9	23,2	23,4
	SiO <sub>2</sub> , % en poids	67,1	69,0	73,9	73,6
	ZrO <sub>2</sub> , % en poids		3,8	0,9	0,9
	TiO <sub>2</sub> , % en poids	9,8	4,0		

	$\alpha_0$ , nm	2,455	2,455	2,454	2,455
	cristallinité, %	73,5	72,9	71,5	77,7
	Superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g	642	639	700	699
	température de rupture de réseau, °C	1045	1050	1045	1048
	rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique	0,5	0,5	0,2	0,2
	Pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm)	49,8	44,4	35,4	33,9

Tableau B3

Exemple	B.1.2.1	B.1.2.2	B.1.2.3	B.1.2.4	B.1.2.5
zéolite Y n°	REY	Zr(W)Y	Zr(J)Y	Zr(G)Y	Ti(D)Y
Na <sub>2</sub> O, % en poids	1,2	0,8	0,6	0,5	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	21,4	20,6	21,8	20,8	21,5
SiO <sub>2</sub> , % en poids	70,5	70,2	71	70,7	69,3
ZrO <sub>2</sub> , % en poids		8	6,2	7,5	
TiO <sub>2</sub> , % en poids					7,9
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en poids	6,6				
$\alpha 0$ , nm	2,451	2,45	2,452	2,451	2,453
cristallinité, %	62,7	51,9	55,7	60,2	59,6
superficie spécifique, m <sup>2</sup> /g	640	536	548	624	610
température de rupture de réseau, °C	1043	1027	1028	1041	1033
rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique		0,05	0,01	0,02	0,01

### B.2 Stabilité de la zéolite modifiée

On a vieilli les zéolites Y modifiées préparées selon les exemples B.2.1.1 à B.2.1.9 et B.2.2.1 à B.2.2.5 à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures et 17 heures respectivement pour déterminer la cristallinité et la superficie spécifique, et on a calculé la rétention de cristallinité et la rétention de superficie spécifique. On a soumis les zéolites vieilles au test de microactivité (MA) d'huile légère. Les résultats sont

énumérés dans le tableau B4.

Tableau B4

Exemple B.2.1.X	1	2	3	4	5	6	7	8	9
zéolite Y	ZrY(1)	ZrY(3)	ZrY(6)	ZrY(10)	TiY(2)	TiY(10)	Ti-Zr-Y	ZrY(1)-1	ZrY(1)-2
rétenon de cristallinité à 800 °C/8 h, %	61,2	62,8	63,7	68,4	63,1	67,5	68,6	62,0	61,8
rétenon de cristallinité à 800 °C/17 h, %	55,5	57,0	56,7	62,5	57,6	60,1	60	56,5	56,1
rétenon de superficie spécifique à 800 °C/8 h, %	62,0	61,3	62,9	69,6	66,1	68	69,6	62,8	61,0
rétenon de superficie spécifique à 800 °C/17 h, %	57,2	56,7	57,6	63,9	59,6	62,2	62,8	57,0	56,4
activité à 800 °C/8 h, %	80	82	84	87	85	86	87	80	80
activité à 800 °C/17 h, %	76	77	79	82	79	80	81	75	77

Tableau B4 (suite)

Exemple B.2.2.X	1	2	3	4	5
zéolite Y	REY	Zr(W)Y	Zr(J)Y	Zr(G)Y	Ti(D)Y
rétenon de cristallinité à 800 °C/8 h, %	63,2	50,4	50,5	60,8	61,6
rétenon de cristallinité à 800 °C/17 h, %	56,5	45,8	42,5	52,9	53
rétenon de superficie spécifique à	67,1	58	54,2	64,9	62,4

800 °C/8 h, %									
rétenction de superficie spécifique à 800 °C/17 h, %	61,2	52,6	49,8	58,2	59,1				
activité à 800 °C/8 h, %	85	75	72	80	72				
activité à 800 °C/17 h, %	79	68	65	75	66				

### B.3 Catalyseur

#### Exemple B.3.1.1

On a utilisé la zéolite Y modifiée préparée selon la présente invention, Zr(6)Y, en tant que composant actif pour préparer le catalyseur selon la méthode de préparation classique du catalyseur de craquage catalytique. La préparation était la suivante.

Selon un rapport zéolite (base sèche):kaolin (base sèche):pseudobohémite (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):sol d'alumine (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 38:34:20:8, on a mélangé et mis en bouillie le kaolin et de l'eau décationnée. A la bouillie résultante, on a ajouté le sol d'alumine, et on a en outre ajouté la pseudobohémite sous agitation continue. Après 30 minutes d'agitation, on a ajouté au colloïde une liqueur contenant la zéolite. On a mélangé de façon homogène le mélange résultant, on l'a séché par pulvérisation et mis en forme pour produire un catalyseur dénommé C1.

Evaluation de performance de craquage d'huile lourde :

On a prétraité le catalyseur à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 8 heures. Puis, on a mis à l'essai le catalyseur prétraité sur un lit fluidisé fixe à petite échelle (ACE) pour une évaluation de catalyseur. La charge pour l'évaluation était une huile mixte de gazole sous vide (VGO) ZhengHai et de résidu atmosphérique DaQing (80:20 en poids), dont les propriétés sont montrées dans le tableau B5. Temp de réaction = 500 °C, VSHP = 16 h<sup>-1</sup>, rapport en poids catalyseur-huile = 45. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau B6

où,

conversion = rendement d'essence + rendement de gaz liquéfié + rendement de gaz sec + rendement de coke

sélectivité de coke = rendement de coke × 100/conversion.



Tableau B5

Charge	Gazole sous vide ZhengHai	Résidu atmosphérique DaQing
Masse volumique (20 °C), g/cm <sup>3</sup>	0,9154	0,8906
Réfraction (70 °C)	1,4926	1,4957 (20 °C)
Viscosité (100 °C) mm <sup>2</sup> /s	6,962	24,84
Composition SARA, %		
Hydrocarbures saturés	64,0	51,2
Hydrocarbures aromatiques	32,0	29,7
Résine	4,0	18,3
Asphaltène	0,0	0,8
Point de congélation, °C	35	43
Point d'aniline, °C	82,0	> 105
C, % en poids	85,38	86,54
H, % en poids	12,03	13,03
S, % en poids	2,0	0,13
N, % en poids	0,16	0,3
Carbone résiduel %	0,18	4,3
Plage de distillation, °C		
Point initial de distillation	329	282
5 %	363	351
10 %	378	370
30 %	410	482
50 %	436	553
70 %	462	-
90 %	501	-

## Exemple B.3.1.2

On a préparé un catalyseur selon l'exemple B.3.1.1, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite TiY(2) à la place de la zéolite ZrY(6) pour produire un catalyseur C2. Puis, on a effectué l'évaluation de C2 selon l'exemple B.3.1.1. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau B6.

## Exemple B.3.2.1 à exemple B.3.2.3

On a préparé une série de catalyseurs selon l'exemple B.3.1.1, sauf que l'on a utilisé respectivement la même quantité de zéolite REY, la même quantité de zéolite Zr(W)Y, et la même quantité de zéolite Ti(D)Y à la place de la zéolite ZrY(6) pour produire les catalyseurs DC1, DC2 et DC3. Puis on a réalisé l'évaluation de DC1 à DC3 selon l'exemple B.3.1.1. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau B6.

Tableau B6

Exemple	B.3.1.1	B.3.1.2	B.3.2.1	B.3.2.2	B.3.2.3
Zéolite n°	ZrY(6)	TiY(2)	REY	Zr(W)Y	Ti(D)Y
Catalyseur	C1	C2	DC1	DC2	DC3
Temp. de réaction, °C	500	500	500	500	500
Rapport en poids catalyseur-huile	5	5	5	5	5
VSHP, h <sup>-1</sup>	16	16	16	16	16
Distribution de production, % en poids					
Gaz sec	1,40	1,39	1,38	1,39	1,37
gaz liquéfié	17,15	16,92	16,53	16,44	16,98
coke	4,52	4,75	5,35	5,16	5,33
essence	50,80	49,98	49,70	45,62	48,29
diesel	17,85	18,76	18,64	19,97	18,73
Huile lourde	8,28	8,20	8,40	11,42	9,30
Conversion, % en poids	73,87	73,04	72,96	68,61	71,97
Rendement liquide total, % en poids	85,80	85,66	84,87	82,03	84,00
Sélectivité de coke	6,12	6,50	7,33	7,52	7,41

## Exemple B.3.1.3

On a préparé une zéolite Y modifiée par Zr selon l'exemple B.1.1.1, on l'a dénommée Zr(2)Y, dans laquelle le rapport en poids nitrate de zirconium (en tant que ZrO<sub>2</sub>):zéolite Y = 0,02:1.

On a mélangé 323 g de pseudobohémite et 1 343 g d'eau désionisée et on les a agités pendant 15 minutes pour produire une bouillie de pseudobohémite. On a ajusté la bouillie avec de l'acide chlorhydrique dilué (ayant une concentration de 15 % en poids) à un pH de 3,5, et on l'a vieillie à température ambiante pendant 6 heures. A la bouillie vieillie, on a ajouté 421 g de kaolin et 465 g de sol d'alumine. Après agitation pendant

60 minutes, on a ajouté à la bouillie résultante une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite ZrY(2) modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 550 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C17. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C17, mesurée par fluorescence X, était de 0,75 % en poids.

#### Exemple B.3.1.4

On a ajouté et mis en bouillie 421 g de kaolin, 465 g de sol d'alumine et 732 g d'eau désionisée dans une cuve de bouillie, à laquelle on a ajouté 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée. Après agitation pendant 60 minutes, on a ajouté à la cuve une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Zr(6)Y modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 550 °C pendant 1 heure pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C18. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C18, mesurée par fluorescence X, était de 2,18 % en poids.

#### Exemple B.3.1.5

On a mélangé et mis en bouillie 421 g de kaolin, 558 g de sol d'alumine et 800 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 500 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 60 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite ZrY(10) modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. On a mélangé le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 650 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C19. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C19, mesurée par fluorescence X, était de 3,52 % en poids.

#### Exemple B.3.1.6

Selon l'exemple B.2.1.5, on a préparé une zéolite Y modifiée par Ti et on l'a dénommée TiY(8), dans laquelle pendant l'imprégnation de l'étape (3), le rapport en poids entre le tétrachlorure de titane (en tant que  $\text{TiO}_2$ ) et la zéolite était de 0,08:1. On a mélangé et mis en bouillie 421 g de kaolin et 380 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité

la bouillie résultante pendant 30 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite TiY(8) modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. Après agitation pendant 60 minutes, on a ajouté à la bouillie résultante 465 g de sol d'alumine. On a agité le mélange résultant pendant 30 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 700 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C20. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur C20, mesurée par fluorescence X, était de 3,02 % en poids.

#### Exemple B.3.1.7

Selon l'exemple B.2.1.5, on a préparé une zéolite Y modifiée par Ti et on l'a dénommée TiY(4), dans laquelle pendant l'imprégnation de l'étape (3), le rapport en poids entre le tétrachlorure de titane (en tant que  $\text{TiO}_2$ ) et la zéolite était de 0,04:1.

On a mélangé 323 g de pseudobohémite et 1 478 g d'eau désionisée. On a agité le mélange pendant 30 minutes pour produire une bouillie de pseudobohémite, dont on a ajusté la valeur de pH avec une quantité appropriée d'acide chlorhydrique diluée à 3,8. On a vieilli la bouillie résultante à 60 °C pendant 2 heures. A la bouillie vieillie, on a ajouté 421 g de kaolin et 465 g de sol d'alumine. On a agité la bouillie résultante pendant 60 minutes. A la bouillie ci-dessus, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite TiY(4) modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. On a agité le mélange résultant pendant 60 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 600 °C pendant 3 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C21. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur C21, mesurée par fluorescence X, était de 1,48 % en poids.

#### Exemple B.3.1.8

Selon l'exemple B.2.1.5, on a préparé une zéolite Y modifiée par Hf et on l'a dénommée HfY(6), dans laquelle pendant l'imprégnation de l'étape (3), le rapport en poids entre le nitrate d'hafnium (en tant que  $\text{HfO}_2$ ) et la zéolite était de 0,06:1.

On a mélangé et mis en bouillie 421 g de kaolin et 380 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 30 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite HfY(6)

modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. Après agitation pendant 60 minutes, on a ajouté à la bouillie résultante 465 g de sol d'alumine. On a agité le mélange résultant pendant 30 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 700 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C22. La teneur en  $\text{HfO}_2$  du catalyseur C22, mesurée par fluorescence X, était de 2,11 % en poids.

#### Exemple B.3.1.9

On a mélangé et mis en bouillie 421 g de kaolin et 380 g d'eau désionisée pendant 60 minutes. Après ajout de 1 667 g d'une pseudobohémite acidifiée, on a encore agité la bouillie résultante pendant 30 minutes. Au mélange résultant, on a ajouté une bouillie formée par la mise en bouillie de 380 g (base sèche) de la zéolite Ti-Zr-Y modifiée ci-dessus et de 800 g d'eau désionisée. Après agitation pendant 60 minutes, on a ajouté à la bouillie résultante 465 g de sol d'alumine. On a agité le mélange résultant pendant 30 minutes pour produire une bouillie de catalyseur, que l'on a séchée par pulvérisation et mise en forme, et calcinée à 700 °C pendant 2 heures pour produire un catalyseur de craquage catalytique, dénommé C23. Les teneurs en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur C23, mesurées par fluorescence X, étaient de 1,50 % en poids et 1,48 % en poids respectivement.

#### Exemple B.3.1.10 à exemple B.3.1.12

On a préparé une série de catalyseurs selon l'exemple B.3.1.3, sauf que l'on a respectivement utilisé la même quantité de ZrY(1), la même quantité de ZrY(1)-1 et la même quantité de ZrY(1)-2 à la place de la zéolite ZrY(2) pour produire les catalyseurs C24, C25 et C26.

#### Exemple B.3.2.4

On a préparé un catalyseur selon l'exemple B.3.1.4, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite Zr(W)Y à la place de la zéolite ZrY(6) pour produire le catalyseur DC14. La teneur en  $\text{ZrO}_2$  du catalyseur DC14, mesurée par fluorescence X, était de 2,19 % en poids.

#### Exemple B.3.2.5

On a mélangé et mis en bouillie 500 g de zéolite NaY (base sèche) et 6 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 200 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On a ajusté le mélange au pH = 3,8, on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 2 heures, on l'a

filtré et lavé avec de l'eau. On a répété la procédure ci-dessus à trois reprises. On a calciné le gâteau de filtration résultant à 600 °C dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Puis, on a mélangé et mis en bouillie la zéolite Y calcinée et 6 000 g d'eau désionisée. A la bouillie, on a ajouté 150 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 95,1 g de tétrachlorure de titane. On a réchauffé le mélange jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 3 heures. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration résultant à 600 °C, dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 2 heures. Enfin, on a obtenu une zéolite et on l'a dénommée zéolite Ti(J)Y.

On a préparé un catalyseur selon l'exemple B.3.1.6, sauf que l'on a utilisé la même quantité de zéolite Ti(J)Y à la place de la zéolite TiY(8) pour produire le catalyseur DC15. La teneur en  $\text{TiO}_2$  du catalyseur DC15, mesurée par fluorescence X, était de 1,72 % en poids.

#### Exemple B.3.2.6

On a mélangé et mis en bouillie 200 g de zéolite NaY et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie résultante, on a ajouté 45 mL d'une solution de 270 g/L de  $\text{RECl}_3$ . On a ajusté le mélange avec un acide chlorhydrique dilué au pH = 3,8, on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration résultant à 500 °C pendant 3 heures. Ensuite, on a mélangé et mis en bouillie la zéolite Y résultante et 2 000 g d'eau désionisée. A la bouillie, on a ajouté 45 g de sulfate d'ammonium. On a ajusté le mélange avec un acide chlorhydrique dilué au pH = 4,0, et on l'a réchauffé jusqu'à 80 °C pour un échange pendant 1 heure. Après filtration et lavage, on a calciné le gâteau de filtration résultant à 600 °C, dans une atmosphère de vapeur à 100 % pendant 3 heures. Enfin, on a obtenu une zéolite modifiée par RE et on l'a dénommée REY(8).

Selon un rapport zéolite (base sèche):kaolin (base sèche):pseudobohémite (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):sol d'alumine (en tant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 38:34:20:8, on a mélangé et mis en bouillie le kaolin et de l'eau décationnée. A la bouillie résultante, on a ajouté le sol d'alumine, et on a ajouté en outre la pseudobohémite sous agitation continue. Après environ 30 minutes d'agitation, on a ajouté au colloïde une liqueur contenant la zéolite. On a mélangé de façon homogène le mélange résultant, on l'a séché par pulvérisation et mis en forme pour produire un catalyseur, dénommé DC16.

On a prétraité les catalyseurs C17 à C26 et DC14 à DC16 à 800 °C dans une condition de vapeur à 100 % pendant 17 heures. Puis, on a mis à l'essai les catalyseurs

prétraités sur un lit fluidisé fixe à petite échelle (ACE) pour l'évaluation du catalyseur. La charge pour l'évaluation était Wuhun III, dont les propriétés sont montrées dans le tableau B7. Température de réaction = 500 °C, et rapport en poids catalyseur-huile = 5. Le résultat d'évaluation est énuméré dans le tableau B8 où,

conversion = rendement d'essence + rendement de gaz liquéfié + rendement de gaz sec + rendement de coke

Sélectivité de coke = rendement de coke/conversion.

Tableau B7 Propriétés de la charge

Charge	Wuhun III
Masse volumique (20 °C), g/cm <sup>3</sup>	0,9044
Réfraction (20 °C)	1,5217
Viscosité (100 °C), mm <sup>2</sup> /s	9,96
Point de congélation, °C	40
Point d'aniline, °C	95,8
C, % en poids	85,98
H, % en poids	12,86
S, % en poids	0,55
N, % en poids	0,18
Carbone résiduel, % en poids	3,0
Plage de distillation, °C	
Point initial de distillation	243
5 %	294
10 %	316
30 %	395
50 %	429
70 %	473
90 %	-

Tableau B8 Résultat d'évaluation

Exemple	B.3.1.3	B.3.1.4	B.3.1.5	B.3.1.6	B.3.1.7	B.3.1.8	B.3.1.9
Catalyseur n°	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
Zéolite Y modifiée n°	ZrY(2)	ZrY(6)	ZrY(10)	TiY(8)	TiY(4)	HfY(6)	Ti-Zr-Y
Temp de réaction, °C	500	500	500	500	500	500	500
Rapport catalyseur-huile (poids)	5	5	5	5	5	5	5
VSHP, h <sup>-1</sup>	16	16	16	16	16	16	16
Distribution de production, % en poids							
Gaz sec	1,25	1,12	1,29	1,22	1,10	1,18	1,20
Gaz liquéfié	12,04	13,05	11,53	12,09	12,41	12,48	12,35
Coke	5,09	4,26	4,95	4,96	5,01	4,85	4,99
Essence	53,99	54,61	54,59	54,44	54,07	53,95	54,11
Diesel	21,41	20,98	21,58	21,34	21,84	21,69	21,36
Huile lourde	6,22	5,98	6,06	5,95	5,57	5,85	5,99
Total	100	100	100	100	100	100	100
Conversion, % en poids	72,37	73,04	72,36	72,71	72,59	72,46	72,65
Coke/Conversion	0,07033	0,05832	0,06841	0,06822	0,06902	0,06693	0,06869



Tableau B8 Résultat d'évaluation (suite)

Exemple	B.3.1.10	B.3.1.11	B.3.1.12	B.3.2.4	B.3.2.5	B.3.2.6
Catalyseur n°	C24	C25	C26	DC14	DC15	DC16
Zéolite Y modifiée n°	ZrY(1)	ZrY(1)-1	ZrY(1)-2	Zr(W)Y	Ti(J)Y	RE(8)Y
Temp de réaction, °C	500	500	500	500	500	500
Rapport catalyseur-huile (poids)	5	5	5	5	5	5
VSHP, h <sup>-1</sup>	16	16	16	16	16	16
Distribution de production, % en poids						
Gaz sec	1,21	1,22	1,23	1,32	1,18	1,10
Gaz liquéfié	11,81	11,79	11,89	11,78	12,03	11,66
Coke	4,62	4,52	4,71	5,88	5,25	5,45
Essence	54,15	54,21	54,48	50,57	50,30	53,08
Diesel	21,88	21,91	21,28	22,01	22,12	21,46
Huile lourde	6,33	6,35	6,41	8,44	9,12	7,25
Total	100	100	100	100	100	100
Conversion, % en poids	71,79	71,74	72,31	69,55	68,76	71,29
Coke/Conversion	0,06435	0,06301	0,06514	0,08454	0,07635	0,0764

### Revendications :

1. Zéolite Y modifiée par métal, qui contient 1 à 15 % en poids d'un métal du groupe IVB en tant qu'oxyde, dans laquelle la zéolite Y modifiée par métal a un rapport entre l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique déformée et l'aluminium d'ossature à coordination tétraédrique dans la structure de réseau de 0,1 à 0,8, par exemple 0,2 à 0,8.
2. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, qui a une superficie spécifique de 600 à 850 m<sup>2</sup>/g ou 600 à 750 m<sup>2</sup>/g, une taille de maille élémentaire  $a_0$  de 2,448 à 2,458 nm ou 2,450 à 2,455 nm, une cristallinité non inférieure à 60 %, et facultativement un rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5 à 50 et le pourcentage entre les pores secondaires (diamètre de pore de 6 à 20 nm) et les pores secondaires totaux (diamètre de pore de 2 à 100 nm) étant de 30 à 50 % ou 50 % à 65 %.
3. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, dans laquelle le métal modificateur est Ti et/ou Zr, dans laquelle par rapport à la zéolite Y non modifiée, la fréquence de vibration de valence antisymétrique (1 050 à 1 150 cm<sup>-1</sup>) et la fréquence de vibration de valence symétrique (750 à 820 cm<sup>-1</sup>) dans le spectre infrarouge de la zéolite Y modifiée par métal ne se décalent pas vers le rouge dans une direction vers la fréquence inférieure.
4. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1 ou 3, qui a une formule de composition chimique anhydre, en tant qu'oxyde et en poids, de  
 $(0-2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-15)\text{MO}_2 \cdot (10-25)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (65-75)\text{SiO}_2$   
 $(0,1-1,2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-10)\text{MO}_2 \cdot (20-24)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (67-74)\text{SiO}_2$ , dans laquelle M est un métal du groupe IVB, choisi parmi un ou plusieurs parmi Ti, Zr, Hf et Rf.
5. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, dans laquelle le métal du groupe IVB est Ti et/ou Zr, et la zéolite Y modifiée par métal est exempte à la fois de Ti d'ossature et de Zr d'ossature.
6. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, dans laquelle le rapport entre la teneur en métal du groupe IVB de la surface de la zéolite et la teneur en métal du groupe IVB de l'intérieur de la zéolite n'est pas supérieur à 0,2.

7. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en métal du groupe IVB en tant qu'oxyde est de 1 à 10 % en poids.

8. Zéolite Y modifiée par métal selon la revendication 1, dans laquelle le métal du groupe IVB comprend Ti et/ou Zr.

9. Procédé de préparation d'une zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une zéolite Y est mise en contact avec une solution acide et/ou une solution aqueuse d'EDTA ; ledit acide étant un acide organique et/ou un acide inorganique ;
- (2) le produit obtenu à l'étape (1) est déshydraté à une température en dessous de 400 °C, de sorte que la teneur en eau dans la zéolite ne soit pas supérieure à 5 % en poids ;
- (3) la zéolite obtenue à l'étape (2) est imprégnée d'un métal dans un solvant organique ;
- (4) la zéolite Y imprégnée de métal obtenue à l'étape (3) et un solvant organique sont ajoutés dans une cuve à un rapport en poids solide-liquide de 1:5 à 50, un gaz inerte est introduit dans la cuve, et la cuve est conservée à une pression de 0 à 2,0 MPa, de préférence 0,1 à 2 MPa (pression manométrique) à une température dans la plage allant de la température ambiante à 200 °C pendant au moins une heure ; une filtration et/ou un séchage sont facultativement conduits ;
- (5) la zéolite obtenue à l'étape (4) est calcinée ; la calcination est conduite dans une atmosphère de gaz inerte, la température de calcination est de 300 à 700 °C, le temps de calcination est de 0,5 à 5 heures.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (1), la zéolite Y est une ou plusieurs parmi une zéolite NaY, NaHY, NaNH<sub>4</sub>Y, NH<sub>4</sub>Y, HY, USY, DASy, une zéolite Y échangée une fois – calcinée une fois, une zéolite Y échangée deux fois – calcinée deux fois, et une zéolite Y échangée deux fois – calcinée une fois.

11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (1), la zéolite Y est mise en contact avec la solution acide dans un rapport en poids solide-liquide de 1:5 à 1:20 à une température dans une plage allant de la température ambiante à 100 °C pendant au moins 0,5 heure, puis filtrée et lavée ; la solution acide a une concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, de 0,1 à 1 mole/L.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le temps de contact est de 0,5 à 3 heures ; l'acide est un acide inorganique et/ou un acide organique ; dans lequel l'acide inorganique est un ou plusieurs parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ; et l'acide organique est un ou plusieurs parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide citrique.

13. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (2), la déshydratation vise à calciner la zéolite obtenue à l'étape (1) à 200 à 400 °C pendant 2 à 10 heures.

14. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (3), l'imprégnation avec le métal dans le solvant organique comprend le mélange du solvant organique dans lequel un composé contenant le métal du groupe IVB est dissous avec la zéolite obtenue à l'étape (2), et le mélange résultant est conservé pendant au moins 0,5 heure, dans lequel le rapport en poids solide-liquide de la zéolite Y et du solvant organique est de 1:(0,5 à 5).

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel à l'étape (3), le mélange résultant est conservé au repos ou agité pendant 0,5 à 12 heures.

16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel à l'étape (3), le rapport en poids solide-liquide de la zéolite Y et du solvant organique est de 1:1 à 2.

17. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé contenant le métal du groupe IVB est un composé contenant Ti et/ou un composé contenant Zr ; le composé contenant Ti est un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle, et le fluotitanate d'ammonium, et le composé contenant Zr est un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de zirconium, et l'isopropoxyde de zirconium.

18. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (4), la cuve est conservée pendant 1 à 48 heures.

19. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (4), la pression est de 0,5 à 1,5 MPa, la température va de la température ambiante à 150 °C, le temps est de 4 à 24 heures, et le rapport en poids solide-liquide de la zéolite et du solvant organique est

de 1:5 à 30.

20. Procédé selon la revendication 9, dans lequel à l'étape (5), la température de calcination est de 450 à 650 °C, et le temps de calcination est de 1 à 4 heures.

21. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 3 % en poids ; et la zéolite Y obtenue à l'étape (2) a une teneur en eau non supérieure à 3 % en poids.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 22, dans lequel le solvant organique est un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que les alcanes chlorurés.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le solvant organique a un point d'ébullition normal de 40 à 100 °C.

25. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le solvant organique est de préférence un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la butanone, et le trichlorométhane.

26. Procédé de préparation d'une zéolite Y modifiée par métal, comprenant les étapes suivantes :

- (1) une matière brute de zéolite Y est soumise à une déshydratation de sorte que la matière brute ait une teneur en eau en poids non supérieure à 5 % ;
- (2) la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) est mise en contact avec un mélange d'un composé contenant un métal du groupe IVB et un solvant organique, et le mélange résultant est facultativement filtré et/ou séché ;
- (3) la zéolite Y obtenue à l'étape (2) est calcinée à 300 à 700 °C ;
- (4) la zéolite Y obtenue à l'étape (3) est mise en contact avec une solution acide aqueuse, puis calcinée à 400 à 800 °C pour produire la zéolite Y modifiée par métal contenant le métal du groupe IVB ; la concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, est de

0,1 à 2,0 moles/L.

27. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (2), le rapport en poids de mélange entre le composé contenant le métal de groupe IVB, la zéolite Y et le solvant organique est de 0,01 à 0,15:1:1 à 50, dans lequel le poids du composé contenant le métal du groupe IVB est calculé en tant qu'oxyde, et la zéolite Y est calculée dans une base sèche.

28. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (2), le rapport en poids composé contenant le métal du groupe IVB (en tant qu'oxyde) : zéolite Y (base sèche) : solvant organique est de 0,01 à 0,1:1:5 à 30.

29. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (2), la procédure de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) avec le composé contenant le métal du groupe IVB et le solvant organique et de filtration et/ou séchage facultatifs comprend : le composé contenant le métal du groupe IVB, le solvant organique et la zéolite Y sont mélangés et mis en contact à une température dans une plage de la température ambiante à 100 °C pendant au moins 0,5 heure, puis facultativement filtrés, et ensuite facultativement séchés.

30. Procédé selon la revendication 26 ou 29, dans lequel à l'étape (2), la procédure de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) avec le mélange du composé contenant le métal du groupe IVB et le solvant organique et de filtration et/ou séchage facultatifs du mélange résultant est conduite une fois ou plus d'une fois.

31. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (3), la température de calcination est de 350 à 650 °C, le temps de calcination est de 2 à 4 heures, l'atmosphère de calcination est un air séché et/ou un gaz inerte.

32. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (4), la condition de mise en contact de la zéolite Y obtenue à l'étape (3) et de la solution acide aqueuse comprend les caractéristiques suivantes : le rapport en poids (rapport solide-liquide) entre la zéolite Y obtenue à l'étape (3) et la solution acide aqueuse est de 1:5 à 20, la température de contact est dans une plage de la température ambiante à 100 °C, le temps de contact est d'au moins 0,5 heure ; la solution acide aqueuse a une concentration en acide, en tant que H<sup>+</sup>, de 0,1 à 2 moles/L.

33. Procédé selon la revendication 26, dans lequel la solution acide aqueuse a une concentration en acide, en tant que  $H^+$ , de 0,5 à 2 moles/L.
34. Procédé selon la revendication 26, dans lequel le solvant organique est un ou plusieurs parmi les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les alcanes halogénés tels que les alcanes chlorurés.
35. Procédé selon la revendication 26, dans lequel le solvant organique est choisi parmi un ou plusieurs parmi le n-hexane, le cyclohexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, la butanone, le trichlorométhane.
36. Procédé selon la revendication 26, dans lequel le solvant organique a un point d'ébullition normal de 40 à 100 °C.
37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 36, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 5 % en poids.
38. Procédé selon la revendication 26, dans lequel le solvant organique a une teneur en eau non supérieure à 1 % en poids.
39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 38, dans lequel à l'étape (2), la température de mise en contact de la zéolite Y déshydratée obtenue à l'étape (1) et du mélange du composé contenant le métal du groupe IVB et du solvant organique est une température qui permet au solvant organique d'être dans un état liquide.
40. Procédé selon la revendication 26, dans lequel le composé contenant le métal du groupe IVB comprend un composé contenant Ti et/ou un composé contenant Zr.
41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel le composé contenant Ti est un ou plusieurs parmi le sulfate de titane, le sulfate de titanyle, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de titane, le titanate de tétrabutyle, le fluotitanate d'ammonium, et le composé contenant Zr est un ou plusieurs parmi le tétrachlorure de zirconium, le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconium, l'oxychlorure de zirconium, l'acétate de

zirconium et l'isopropoxyde de zirconium.

42. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (1), la matière brute de zéolite Y est une ou plusieurs parmi une zéolite NaY, une zéolite NaHY, une zéolite NaNH<sub>4</sub>Y, une zéolite NH<sub>4</sub>Y et une zéolite HY.

43. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (1), la matière brute de zéolite Y a une teneur en eau, après déshydratation, non supérieure à 1 % en poids.

44. Procédé selon la revendication 26, dans lequel à l'étape (4), la calcination est conduite dans une atmosphère de vapeur de 1 à 100 %.

45. Zéolite Y modifiée par métal selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui est obtenue ou peut être obtenue par le procédé de l'une quelconque des revendications 9 à 44.

46. Catalyseur de craquage catalytique, par rapport au poids du catalyseur, contenant 10 à 60 % en poids d'une zéolite Y modifiée par métal, 10 à 60 % en poids d'une argile et 5 à 50 % en poids d'un liant, dans lequel ladite zéolite Y modifiée par métal est la zéolite Y modifiée par métal de l'une quelconque des revendications 1 à 8.

47. Catalyseur de craquage catalytique selon la revendication 46, dans lequel le catalyseur de craquage catalytique contient de 20 à 55 % en poids de la zéolite Y modifiée par métal du groupe IVB, 15 à 60 % en poids de l'argile et 10 à 40 % en poids du liant.

48. Catalyseur de craquage catalytique selon la revendication 46, dans lequel le catalyseur contient en outre d'autres tamis moléculaires utilisés habituellement dans le catalyseur de craquage catalytique, lesdits autres tamis moléculaires incluent des tamis moléculaires de type Y, des tamis moléculaires à structure MFI, et des tamis moléculaires SAPO.

49. Catalyseur de craquage catalytique selon la revendication 46, dans lequel, la teneur en autres tamis moléculaires habituellement utilisés dans le catalyseur de craquage catalytique n'est pas supérieure à 40 % en poids, telle que de 1 à 35 % en poids.



50. Méthode de préparation du catalyseur de craquage catalytique, qui comprend les étapes consistant à préparer une zéolite Y modifiée par métal, mélanger et mettre en bouillie la zéolite Y modifiée par métal et une argile et un liant, et sécher par pulvérisation le mélange résultant, dans laquelle ladite zéolite Y modifiée par métal est préparée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 9 à 44.

51. Méthode selon la revendication 50, dans laquelle l'argile est choisie parmi une ou plusieurs parmi le kaolin, l'halloysite, la rectorite, la diatomite, la montmorillonite, la bentonite et la sépiolite ; et le liant est choisi parmi un ou plusieurs l'alumine hydratée, un sol d'alumine, la pseudobohémite, la bohémite, le monohydrate d'alumine, le trihydrate d'alumine, et l'hydroxyde d'aluminium amorphe.

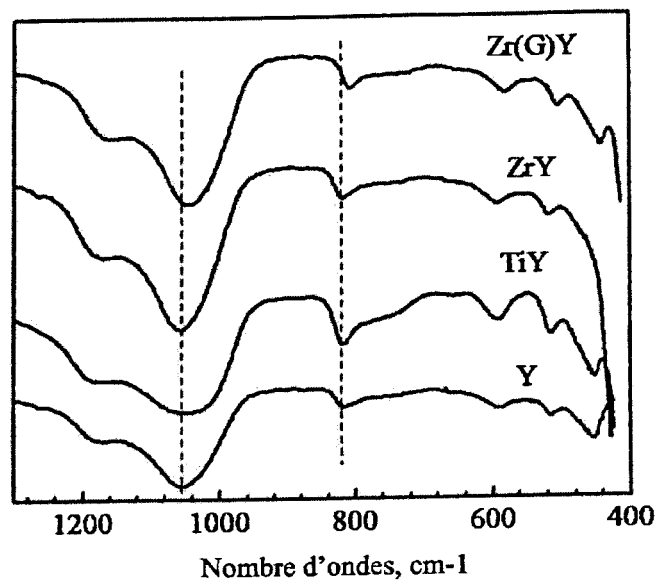


Figure 1

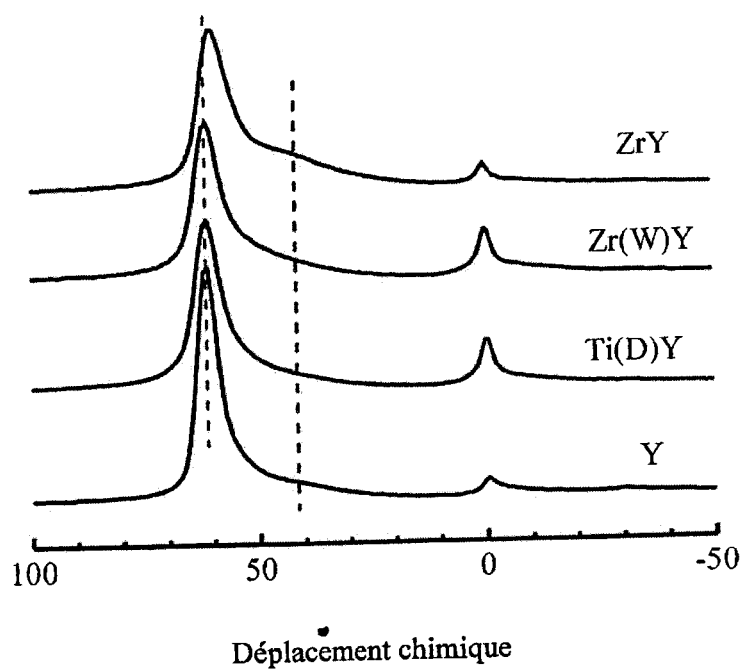


Figure 2