



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I683699 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：103136546

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 22 日

(51) Int. Cl. : **B01J29/08 (2006.01)****B01J37/00 (2006.01)****B01J37/02 (2006.01)****B01J37/08 (2006.01)**

(30) 優先權：2013/10/22	中國大陸	201310499703.9
2013/10/22	中國大陸	201310499736.3
2013/10/22	中國大陸	201310499968.9
2013/10/22	中國大陸	201310501188.3

(71) 申請人：中國石油化工科技開發有限公司 (中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72) 發明人：龍軍 LONG, JUN (CN)；田輝平 TIAN, HUIPING (CN)；于善青 YU, SHANQING (CN)；王振波 WANG, ZHENBO (CN)

(74) 代理人：陳展俊

(56) 參考文獻：

CN 103269795A

審查人員：蘇家弘

申請專利範圍項數：60 項 圖式數：2 共 84 頁

(54) 名稱

一種金屬改性 Y 沸石、其製備方法和應用

(57) 摘要

本發明涉及一種金屬改性 Y 沸石、其製備方法和應用。本發明的金屬改性 Y 沸石的特徵在於：沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；和/或晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為(0.1-0.8)：1

指定代表圖：

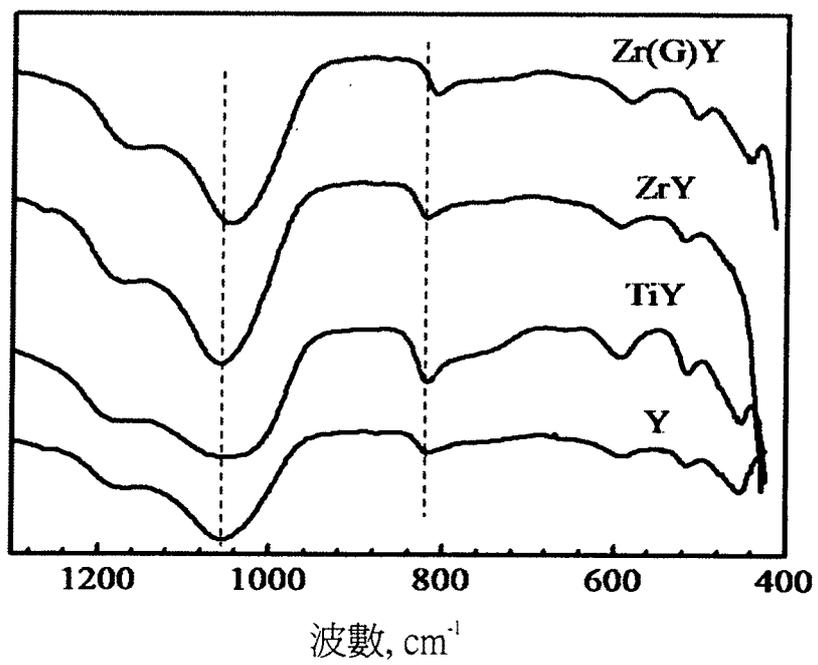


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

一種金屬改性 Y 沸石、其製備方法和應用

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種金屬改性 Y 沸石、其製備方法和應用。

【先前技術】

【0002】 隨著催化裂解原料油的日益變重，要求催化裂解催化劑應同時兼具更高的活性和更高的水熱穩定性，以提高重油轉化及抗重金屬污染能力，因此，要求催化裂解催化劑的主要活性組員 Y 沸石具有很高的熱和水熱穩定性，並且保持合適的酸性活性中心分佈。

【0003】 稀土改性 Y 沸石具有較高的熱和水熱穩定性，被廣泛應用於 FCC 催化劑中。然而，稀土價格飛漲導致 FCC 催化劑成本急劇上升。因此，希望將其它金屬離子引入 Y 沸石，以降低 Y 沸石的稀土含量同時保證與高稀土含量 Y 沸石具有相當的水熱穩定性。

【0004】 CN1350887A、CN1765492A、和 US2007010698A1 提供了金屬改性 Y 沸石的製備方法。然而，與稀土改性 Y 沸石相比，上述金屬改性 Y 沸石的熱和水熱穩定性較差。

【0005】 CN101898144A 和 CN101134576A 提供了對 Y 沸

石進行骨架改性，以提高 Y 沸石的熱和水熱穩定性。然而，所得到的非稀土金屬改性 Y 沸石用於催化裂解其汽油產率不高。

【發明內容】

【0006】 針對現有技術中的問題，本發明提供了一種金屬改性 Y 沸石及其製備方法。該金屬改性 Y 型沸石用非稀土金屬元素改性，具有與稀土 Y 沸石相當的甚至略高的熱和水熱穩定性，並且當被用於催化裂解催化劑時，在裂解活性、汽油收率、焦炭選擇性方面性能優異。

【0007】 在一個方面中，本發明提供了一種金屬改性 Y 沸石，其特徵在於：沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；和/或晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為(0.1-0.8):1。

【0008】 在另一個方面中，本發明提供一種製備金屬改性 Y 沸石的方法，包括：

- (1) 將 Y 沸石原料進行脫水處理，使其水品質含量不高於 5%；
- (2) 用含 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物與上述步驟(1)得到的 Y 沸石接觸，任選過濾和/或乾燥；
- (3) 將步驟(2)得到的 Y 沸石於 300-700°C 焙燒，優選焙燒時間至少 0.5 小時，例如 0.5-5 小時；
- (4) 用酸的水溶液接觸步驟(3)所得的 Y 沸石，酸的濃度以 H⁺ 計為 0.1-2.0mol/L，將與酸接觸後的 Y 沸石在 400-800°C、1-100%水蒸汽下焙燒 0.5-5 小時，得到含 IVB 族改性金屬的

改性 Y 沸石。

【0010】 在另一個方面中，本發明提供了製備金屬改性 Y 沸石的方法，包括以下步驟：

- (1) 使 Y 沸石和酸溶液接觸和/或 EDTA 水溶液接觸處理；所述的酸為有機酸和/或無機酸；
- (2) 將步驟(1)所得產物於 400°C 以下脫水，使沸石中的水含量不高於 5 重量%；
- (3) 將步驟(2)得到的沸石在有機溶劑中浸漬金屬；
- (4) 將步驟(3)得到的浸漬金屬的 Y 沸石與有機溶劑按照固液重量比 1：(5-50)於反應器中混合，充入惰性氣體例如氮氣、氬氣中的一種或多種，在壓力 0.0-2.0MPa、室溫至 200°C 下保持至少 1 小時例如 1-48 小時；任選過濾，任選乾燥，優選進行過濾和乾燥；
- (5) 經過步驟(4)處理的沸石在惰性氣體氣氛中焙燒，焙燒溫度 300-700°C，焙燒時間為 0.5 小時以上，例如 0.5-5 小時。

【0011】 在另一個方面中，本發明還提供了含本發明的金屬改性 Y 沸石的催化裂解催化劑和其製備方法。

具體來說，本發明提供了下述技術方案

【0012】 1. 一種金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，以所述金屬改性 Y 沸石的重量百分比為基準，所述金屬改性 Y 沸石含有 1 重%-15 重%的 IVB 族金屬氧化物，所述金屬改性 Y 沸石晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 0.1-0.8，例如 0.2-0.8。

【0013】 2. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，所述金屬改性 Y 沸石，比表面積為 600-850 m^2/g 或 600-750 m^2/g ，晶胞參數 2.448-2.458 nm 或 2.450-2.455nm，結晶度不低於 60%， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩爾比（骨架矽鋁比）任選地為 5-50，孔徑為 6-20nm 的二級孔占總二級孔的（2~100nm）比例為 30-50%，或 50%-65%。

【0014】 3. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，改性金屬是 Ti 和/或 Zr，其中相對於未改性的 Y 沸石，在所述的金屬改性 Y 沸石的紅外圖譜中的反對稱伸縮振動頻率($1050-1150\text{cm}^{-1}$)和對稱伸縮振動頻率($750-820\text{cm}^{-1}$)沒有向低頻方向發生紅移。

【0015】 4. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，該金屬改性 Y 沸石的無水化學組成以氧化物的品質計為 $(0-2) \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-15) \text{MO}_2 \cdot (10-25) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (65-75) \text{SiO}_2$ 或 $(0.1-1.2) \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-10) \text{MO}_2 \cdot (20-24) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (67-74) \text{SiO}_2$ ，其中 M 為 IVB 族金屬，選自 Ti、Zr、Hf、Rf 中的一種或多種。

【0016】 5. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，所述 IVB 族金屬是 Ti 和/或 Zr，並且所述金屬改性 Y 沸石沒有骨架 Ti 且沒有骨架 Zr。

【0017】 6. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，所述金屬改性 Y 沸石中含有以氧化物計 1-15 重量%的 IVB 族金屬，沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2。

【0018】 7. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，以氧化物計，所述 IVB 族金屬的含量為 1-10 重量%。

【0019】 8. 按照前述技術方案任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，所述 IVB 族金屬包括鈦和/或鋯。

【0020】 9. 一種金屬改性 Y 沸石的製備方法，包括以下步驟：

(1) 使 Y 沸石和酸溶液接觸和/或 EDTA 水溶液接觸；所述的酸為有機酸和/或無機酸；

(2) 將步驟(1)所得產物於 400℃ 以下脫水，使沸石中的水含量不高於 5 重量%；

(3) 使步驟(2)得到的沸石在有機溶劑中浸漬金屬；

(4) 將步驟(3)得到的浸漬金屬的 Y 沸石與有機溶劑按照固液比 1:5-50 的重量比加入反應器中，充入惰性氣體，在壓力 0-2.0MPa 優選 0.1-2MPa、室溫-200℃ 下保持 1 小時以上；任選過濾和/或乾燥；

(5) 將經過步驟(4)處理的沸石焙燒；所述焙燒在惰性氣體氣氛中進行，焙燒溫度為 300-700℃，焙燒時間為 0.5-5 小時。

【0021】 10. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟(1)所述的 Y 沸石為 NaY、NaHY、NaNH₄Y、NH₄Y、HY、USY、DASY 沸石、一交換一焙燒 Y 沸石、二交換二焙燒 Y 沸石、二交換一焙燒 Y 沸石中的一種或多種。

【0022】 11. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其

特徵在於，步驟（1）中所述的使 Y 沸石和酸溶液接觸為按照固液比 1:5-1:20 的重量比使 Y 沸石和酸溶液在室溫-100°C 下接觸 0.5 小時以上，然後過濾、洗滌；所述酸溶液中酸的濃度以 H⁺計為 0.1-1mol/L。

【0023】 12. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述接觸時間為 0.5-3 小時；所述酸為無機酸和/或有機酸；所述無機酸為鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種；所述有機酸為甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸中的一種或幾種。

【0024】 13. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（2）中所述的脫水，為將步驟（1）得到的沸石於 200-400°C 焙燒，焙燒時間為 2-10 小時。

【0025】 14. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（3）中所述的在有機溶劑浸漬金屬包括：將溶有 IVB 族金屬化合物的有機溶劑與步驟(2)得到的沸石混合，保持至少 0.5 小時，其中 Y 沸石與有機溶劑的固液比為 1: (0.5-5) 重量比。

【0026】 15. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（3）所述保持在靜置或攪拌下進行，保持時間為 0.5-12 小時。

【0027】 16. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（3）所述 Y 沸石與有機溶劑的固液比為 1:1-2 重量比。

【0028】 17. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述 IVB 族金屬化合物為鈦的化合物和/或鋳的化

合物；所述鈦的化合物為硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸鉍中的一種或多種，所述鋯的化合物為四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。

【0029】 18. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（4）所述保持時間為 1-48 小時。

【0030】 19. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（4）中，所述壓力為 0.5-1.5MPa，所述溫度為室溫-150℃，時間為 4-24 小時，沸石與有機溶劑的液固比為 5-30。

【0031】 20. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（5）中，焙燒溫度為 450-650℃，焙燒時間為 1-4 小時。

【0032】 21. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑（步驟 3 和/或 4）的水含量不超過 5 重量%。

【0033】 22. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑（步驟 3 和/或 4）的水含量不超過 3 重量%；所述 Y 沸石的水含量不超過 3 重量%。

【0034】 23. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑為烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、鹵代烷烴中的一種或者多種。

【0035】 24. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑的標準沸點為 40-100℃。

【0036】 25. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑優選正己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。

【0037】 26. 一種金屬改性 Y 沸石的製備方法，包括以下步驟：

(1) 將 Y 沸石原料進行脫水處理，使其水的品質含量不高於 5%；

(2) 將步驟 (1) 得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸，任選過濾和/或乾燥；

(3) 將步驟 (2) 得到的 Y 沸石於 300-700°C 焙燒；

(4) 將步驟 (3) 所得 Y 沸石與酸的水溶液接觸，然後在 400-800°C 焙燒，得到含 IVB 族金屬的金屬改性 Y 沸石；酸的濃度以 H⁺計為 0.1-2.0mol/L。

【0038】 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟 (2) 中 IVB 族金屬的化合物、Y 沸石和有機溶劑混合的重量比為 0.01-0.15:1:1-50；所述 IVB 族金屬的化合物、Y 沸石和有機溶劑的重量比例中 IVB 族金屬的化合物以氧化物計，Y 沸石以乾基計。

【0039】 28. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟 (2) 中以氧化物計的所述 IVB 族金屬的化合物:以乾基計的 Y 沸石:有機溶劑的重量比為 0.01-0.1:1:5-30。

【0040】 29. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟 (2) 中，所述將步驟 (1) 得到的脫水處理

後的 Y 沸石用 IVB 族金屬的化合物以及有機溶劑接觸、任選過濾和/或乾燥包括：將 IVB 族金屬的化合物、有機溶劑以及 Y 沸石混合，在室溫至 100°C 下接觸至少 0.5 小時，過濾或不過濾，乾燥或不乾燥。

【0041】 30. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（2）中所述將步驟（1）得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸，任選過濾和/或乾燥的處理過程進行一次或多次。

【0042】 31. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（3）中所述的焙燒的溫度為 350-650°C，焙燒時間為 2-4 小時，焙燒氣氛為乾燥空氣和/或惰性氣體。

【0043】 32. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（4）所述將步驟（3）所得 Y 沸石與酸的水溶液接觸的接觸條件為：步驟（3）所得 Y 沸石和酸的水溶液的品質比（固液比）為 1：5-20，接觸溫度為室溫-100°C，接觸時間至少 0.5 小時；以 H⁺計，所述酸的水溶液中酸的濃度為 0.1-2mol/L。

【0044】 33. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述酸的水溶液中以 H⁺計的酸濃度為 0.5-2 mol/L。

【0045】 34. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑為烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、鹵代烷烴如氯代烷烴中的一種或者多種。

【0046】 35. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑選自正己烷、環己烷、庚烷、苯、

甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。

【0047】 36. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑的標準沸點為 40-100°C。

【0048】 37. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑的水含量不超過 5 重量%。

【0049】 38. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述有機溶劑的水含量不超過 1 重量%。

【0050】 39. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（2）中所述將步驟（1）得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸的溫度為使所述有機溶劑為液態的溫度。

【0051】 40. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述的 IVB 族金屬的化合物包括含鈦的化合物和/或含鋯的化合物。

【0052】 41. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述含鈦的化合物為硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸銨中的一種或多種，所述含鋯的化合物為四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。

【0053】 42. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述步驟（1）所述的 Y 沸石原料為 NaY 沸石、NaHY 沸石、NaNH₄Y 沸石、NH₄Y 沸石或 HY 沸石中的一種或多種。

【0054】 43. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（1）中 Y 沸石原料脫水後的水含量不超過 1 重量%。

【0055】 44. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，步驟（4）中焙燒在 1-100%水蒸氣氣氛下進行。

【0056】 45. 按照技術方案 1-8 中任一項所述的金屬改性 Y 沸石，其特徵在於其是通過技術方案 9-44 中任一項方法製備的。

【0057】 46. 一種含金屬改性 Y 沸石的催化裂解催化劑，以催化劑總重量為基準，含有 10-60 重%金屬改性 Y 沸石、10-60 重%的粘土和 5-50 重%的粘結劑，所述金屬改性 Y 沸石為技術方案 1-8 任一項所述的金屬改性 Y 沸石。

【0058】 47. 按照前述技術方案任一項所述的催化裂解催化劑，其特徵在於，所述催化裂解催化劑含有 20-55 重量%IVB 族金屬改性 Y 沸石，15-60 重%的粘土和 10-40 重量%的粘結劑。

【0059】 48. 按照前述技術方案任一項所述的催化劑，其特徵在於，所述的催化劑還含有其它催化裂解催化劑常用的分子篩，所述的其它分子篩例如 Y 型分子篩、MFI 結構分子篩、SAPO 分子篩。

【0060】 49. 按照前述技術方案任一項所述的催化劑，其特徵在於，所述其它催化裂解催化劑常用的分子篩的含量為不超過 40 重量%，例如為 1-35 重量%。

【0061】 50. 一種催化裂解催化劑的製備方法，包括製

備金屬改性 Y 沸石，將所述的金屬改性 Y 沸石與粘土、粘結劑混合打漿、噴霧乾燥的步驟，其中所述的金屬改性 Y 沸石按照權利要 9-44 任一項所述的方法製備。

【0062】 51. 按照前述技術方案任一項所述的方法，其特徵在於，所述粘土選自高嶺土、多水高嶺土、累托土、矽藻土、蒙脫土、膨潤土、海泡石中的一種或者幾種的混合物；所述粘結劑為水合氧化鋁、鋁溶膠、擬薄水鋁石、薄水鋁石、三水合氧化鋁、無定形氫氧化鋁中的一種或幾種。

【0063】 52. 按照前述技術方案任一項所述的技術方案，其中所述金屬改性 Y 沸石基本上不含下述中的一種或多種：V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn、Ag、Au、Cd、Hg、Sc 和 Y。

【圖式簡單說明】

【0064】

圖 1 為標準 Y 沸石（圖中標記為 Y）和根據實施例 B.1.1.2、B.1.1.6、B.1.2.4 製備的金屬改性 Y 沸石的 FT-IR 圖譜。

圖 2 為標準 Y 沸石（圖中標記為 Y）和根據實施例 B.1.1.2、B.1.2.2、B.1.2.5 製備的金屬改性 Y 沸石的 ^{27}Al -NMR 圖譜。

【實施方式】

改性沸石

【0065】 本發明的第一種金屬改性 Y 沸石的特徵在於：沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；例如為 0.001-0.2；或者例如為 0.02-0.18。

【0066】 本發明的第二種金屬改性 Y 沸石的特徵在於：晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.1-0.8):1；(0.2-0.8):1；(0.2-0.6):1；(0.1-0.6):1；或 (0.2-0.5):1。

【0067】 本發明的第三種金屬改性 Y 沸石的特徵在於：沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；例如為 0.001-0.2；或者例如為 0.02-0.18；並且晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.1-0.8):1；(0.2-0.8):1；(0.2-0.6):1；(0.1-0.6):1；或 (0.2-0.5):1。

【0068】 本發明的上述三種金屬改性 Y 沸石的特徵還在於以下特徵中的一個或多個：

- (1) IVB 族金屬的含量，以氧化物計，基於所述金屬改性 Y 沸石：1-15 重量%，1-10 重量%；
- (2) 比表面積：600-850m²/g，600-750m²/g，630-730m²/g；
- (3) 晶胞參數(以 a₀ 表示)：2.448-2.458nm，2.450-2.455nm；2.449-2.455nm；2.449-2.452nm；
- (4) 結晶度不低於 60%，例如 60-120%，或 60-95%；和
- (5) SiO₂/Al₂O₃ 摩爾比為 5-50，5-20，5-8，5-6。
- (6) 孔徑為 6-20nm 的二級孔占總二級孔的 (2~100nm) 比例為 30-65%，30-50%，或 50%-65%。

【0069】 根據本發明，所述 IVB 族金屬選自 Ti、Zr、Hf、Rf 中的一種或幾種，例如 Ti、Zr、Hf 中的一種或幾種，優選 Ti、Zr 中的一種或兩種。

【0070】 根據本發明，以氧化物的重量計，金屬改性 Y 沸石的無水化學組成爲：

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

$(0.1-1.2)\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-10)\text{MO}_2\cdot(20-24)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(67-74)\text{SiO}_2$ 。

其中 M 爲 IVB 族金屬，選自 Ti、Zr、Hf、Rf 中的一種或多種。

【0071】 根據本發明的金屬改性 Y 沸石，IVB 族金屬離子大部分位於沸石內部，少量位於沸石表面。沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2。

【0072】 沸石表面 IVB 族金屬含量是指使用 X 射線光電子能譜法(XPS)在沸石表面 2-5nm 範圍內分析測得的 IVB 族金屬含量。沸石內部 IVB 族金屬含量是指沸石本體 IVB 族金屬含量與沸石表面 IVB 族金屬含量的差值，其中沸石本體 IVB 族金屬含量是通過化學法分析得到的沸石中 IVB 族金屬的含量。

【0073】 扭曲四配位骨架鋁與四配位骨架鋁的比例用 ^{27}Al MAS NMR 法測得的化學位移 40 處譜峰面積與化學位移 60 處譜峰面積的比值表示。

【0074】 二級孔的測定：按照 RIPP151-90 標準方法《石油化工分析方法(RIPP 試驗方法)》(楊翠定等編，科學出版社，1990 年出版)。

【0075】 在本發明中，比表面積採用 BET 法測定。沸石的

化學組成用 X 射線螢光法測定(參見《石油化工分析方法(RIPP 實驗方法)》，楊翠定等編，科學出版社，1990 年出版)。沸石的物相(如晶胞常數)及結晶度數據採用 X 射線衍射法測定，採用 RIPP145-90 和 RIPP146-90 標準方法(見《石油化工分析方法(RIPP 試驗方法)》，楊翠定等編，科學出版社，1990 年版)。沸石的骨架矽鋁原子比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩爾比)通過 SH/T0339-92 確定。

改性沸石的製備方法

【0076】 本發明提供一種製備金屬改性 Y 沸石的方法，包括：

- (1) 將 Y 沸石原料進行脫水處理，使其水品質含量不高於 5%；
- (2) 用含 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物與上述步驟(1)得到的 Y 沸石接觸，任選過濾和/或乾燥；
- (3) 將步驟(2)得到的 Y 沸石於 300-700°C 焙燒，優選焙燒時間至少 0.5 小時，例如 0.5-5 小時；
- (4) 用酸的水溶液接觸步驟(3)所得的 Y 沸石，酸的濃度以 H^+ 計為 0.1-2.0mol/L，將與酸接觸後的 Y 沸石在 400-800°C、1-100%水蒸汽下焙燒 0.5-5 小時，得到含 IVB 族改性金屬的改性 Y 沸石。

【0077】 根據上述方法製備的金屬改性 Y 沸石的特徵在於以下中的一種或多種：

- (1) IVB 族金屬離子大部分位於沸石內部，少量位於沸石表面；
- (2) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比

值不高於 0.2；

(3) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值為 0.001-0.2；

(4) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值為 0.02-0.18；

(5) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.8):1；

(6) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.6):1；

(7) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.1-0.6):1；和

(8) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.5):1。

步驟(1)：脫水

【0078】 Y 沸石原料可以為 NaY 沸石、NH₄Y 沸石、HY 沸石、NaNH₄Y 沸石或 NaHY 沸石中的一種或多種，優選為 NaY 沸石。

【0079】 所述 NaY 沸石經過晶化合成，脫除母液後可以直接用於本發明方法或者經過水洗滌後用於本發明方法，可以商購或者按照現有方法製備，例如按照專利 USP3671191 公開的方法製備。

【0080】 所述的 NaNH₄Y 沸石為 NaY 沸石經過一定程度 NH₄⁺交換得到。

【0081】 所述的 NaHY 沸石可以由 NaNH_4Y 沸石焙燒得到或者由 NaY 沸石經過一定程度 H^+ 交換得到。

【0082】 所述脫水處理的溫度優選不超過 400°C ，可以採用乾燥或焙燒的方法，所述乾燥可採用普通乾燥或者抽真空乾燥的方法；當採用焙燒的方法脫水，其焙燒的溫度優選不超過 400°C 例如為 $200\text{-}400^\circ\text{C}$ 通常 $250\text{-}350^\circ\text{C}$ 。所述普通乾燥例如烘乾、氣流乾燥、閃蒸乾燥或噴霧乾燥，乾燥的溫度通常不超過 200°C 例如 $80\text{-}200^\circ\text{C}$ 。脫水後沸石中的水含量優選不高於 3 重量%，更優選不超過 1 重量%。

步驟(2)：接觸-任選的過濾-任選的乾燥

【0083】 在步驟(2)中，使步驟(1)得到的脫水處理後的 Y 沸石與含 IVB 族金屬的化合物以及有機溶劑的混合物接觸，以在沸石中引入所述的改性金屬。

【0084】 所述接觸過程包括使含 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物與 Y 沸石混合打漿，並且在交換溫度(也稱接觸溫度)下發生離子交換。

【0085】 接觸後任選地進行過濾，然後任選地進行乾燥。

【0086】 接觸可進行一次或多次，所述進行多次，是將上次處理得到沸石與有機溶劑和改性金屬化合物的混合物接觸，每次接觸後過濾或不過濾、乾燥或不乾燥。進行多次所述接觸時，優選最後一次接觸後進行乾燥。進行多次所述接觸時，過濾得到的 Y 沸石可以直接用含 IVB 族金屬的化合物以及有機溶劑進行處理，或經乾燥焙燒後再用含 IVB 族金屬

的化合物以及有機溶劑進行處理。

【0087】 所用有機溶劑在所述的交換溫度下至少在一個溫度點能夠以液態存在。

【0088】 在每次接觸過程中，IVB 族的化合物(以氧化物計)、Y 沸石(以乾基計)和有機溶劑的重量比例為 (0.01-0.15):1:(1-50)，(0.01-0.14):1:(5-30)，(0.02-0.11):1:(5-25)，(0.01-0.1):1:(5-30)。

【0089】 接觸時間例如是至少 0.5 小時，例如 0.5-5 小時，1.5-3.5 小時。

【0090】 接觸溫度是這樣的，使得有機溶劑為液態。所述交換溫度為使有機溶劑為液態的溫度範圍，通常為高於有機溶劑的凝固點至低於有機溶劑的沸點的溫度範圍。例如，所述交換溫度為：室溫到比有機溶劑標準沸點低 20°C 的溫度範圍，0 至 100°C，室溫至 100°C，0 至 100°C 且比有機溶劑標準沸點低 20°C 的溫度，室溫至 100°C 且比有機溶劑標準沸點低 20°C 的溫度。所述室溫為 15-40°C。所述標準沸點是指壓力為 1atm 下物質的沸點。

【0091】 乾燥的溫度通常不超過 200°C，例如，0 至 200°C，室溫至 150°C，室溫至 120°C，100 至 120°C。

【0092】 乾燥時間為 4 至 48 小時，12 至 48 小時。

【0093】 所述的 IVB 族金屬是鈦、鋯和鉛中的一種或多種，優選為鈦和/或鋯。所述的含 IVB 族金屬的化合物可以是含鈦和/或鋯的化合物中的一種或多種，例如可以是含鈦的化合物、含鋯的化合物或含鈦和鋯的化合物中的一種或多種。

所述的含 IVB 族金屬的化合物優選能夠溶於所用的有機溶劑，例如其在有機溶劑中的溶解度不低於 0.1g 含 IVB 族金屬的化合物/100g 有機溶劑。所述含鈦的化合物可以是硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸銨中的一種或多種，含鋯的化合物可以是四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。

【0094】 所述有機溶劑的水含量低於 5 重量%，優選水含量不超過 1 重量%，例如不超過 0.1 重量%，不超過 0.01 重量%，不超過 0.001 重量%。優選，所述有機溶劑中作為溶劑的有機物的含量不低於 95 重量%，優選不低於 99 重量%。有機溶劑可以是烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、氯代烷烴中的一種或者多種，所述有機溶劑的標準沸點(1atm)優選 40 至 100°C，既有利於金屬組分的分散又有利於有機溶劑的脫除。所述的有機溶劑例如正己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。

步驟(3)：焙燒

【0095】 焙燒的溫度例如是 300 至 700°C，350 至 650°C，400 至 620°C，450 至 600°C。

【0096】 焙燒的時間例如是 0.5 至 5 小時，1 至 5 小時，2 至 4 小時。

【0097】 焙燒氣氛為乾燥空氣、和/或惰性氣體氣氛，優選惰性氣體。

【0098】 所述惰性氣體例如氮氣、氬氣。當為乾燥空氣時

候，其中的水含量低於 1 體積%，例如優選不超過 0.5 體積%。

步驟(4)：酸處理-焙燒

【0099】 酸的水溶液與步驟(3)所得的 Y 沸石的接觸溫度為室溫至 100°C，75 至 95°C。

【0100】 接觸時間為不低於 0.2 小時，例如 0.5 至 5 小時。

【0101】 接觸固液比(沸石與酸溶液的品質比)為 1:5 至 20，1:6 至 14。

【0102】 所使用的酸的水溶液的濃度為，以 H⁺計，0.1 至 2mol/L，0.5 至 2mol/L，0.5 至 1.5mol/L。接觸後，進行過濾。在過濾後，將與酸接觸後的沸石用水洗滌以洗去游離酸，然後乾燥、焙燒。焙燒溫度為 400 至 800°C，500 至 600°C。焙燒氣氛為 1 至 100%水蒸汽。焙燒時間為 0.5 至 5 小時，1 至 3 小時。步驟(4)中所用的酸選自鹽酸、硫酸、硝酸、草酸、醋酸、甲酸中的一種或幾種，優選鹽酸、草酸、甲酸中的一種或幾種。

【0103】 在另一方面，本發明提供了製備金屬改性 Y 沸石的方法，包括以下步驟：

- (1) 使 Y 沸石和酸溶液接觸和/或 EDTA 水溶液接觸處理；所述的酸為有機酸和/或無機酸；
- (2) 將步驟(1)所得產物於 400°C 以下脫水，使沸石中的水含量不高於 5 重量%；
- (3) 將步驟(2)得到的沸石在有機溶劑中浸漬金屬；
- (4) 將步驟(3)得到的浸漬金屬的 Y 沸石與有機溶劑按照固液

重量比 1 : (5-50)於反應器中混合，充入惰性氣體例如氮氣、氬氣中的一種或多種，在壓力 0.0-2.0MPa、室溫至 200°C 下保持至少 1 小時例如 1-48 小時；任選過濾，任選乾燥，優選進行過濾和乾燥；

(5) 經過步驟(4)處理的沸石在惰性氣體氣氛中焙燒，焙燒溫度 300-700°C，焙燒時間為 0.5 小時以上，例如 0.5-5 小時。

【0104】 所製備的金屬改性 Y 沸石的特徵在於以下中的一種或多種：

- (1) IVB 族金屬離子大部分位於沸石內部，少量位於沸石表面；
- (2) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；
- (3) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值為 0.001-0.2；
- (4) 沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值為 0.02-0.18；
- (5) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.8):1；
- (6) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.6):1；
- (7) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.1-0.6):1；和
- (8) 晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.2-0.5):1。

步驟(1)-接觸

【0105】 作為原料的 Y 沸石可選自 NaY、NaHY、
NaNH₄Y、NH₄Y、HY、USY、一交換一焙燒 Y 沸石、DASY
沸石、二交換二焙燒 Y 沸石、二交換一焙燒 Y 沸石中的一種
或多種。

【0106】 所述一交換一焙燒 Y 沸石例如為 NaY 沸石經過
一次交換和一次焙燒得到的 Y 沸石；
DASY 沸石例如為 Y 沸石在水蒸氣存在下焙燒得到的 Y 沸石；
二交換二焙燒 Y 沸石例如為 NaY 沸石經過兩次交換和兩次焙
燒得到的 Y 沸石；
二交換一焙燒 Y 沸石例如為 NaY 沸石經過兩次交換和一次焙
燒得到的 Y 沸石；優選地，所述交換為採用 H⁺和/或 NH₄⁺進
行交換。

【0107】 Y 沸石(以乾基計)和酸溶液(酸的水溶液)或
EDTA 水溶液的重量比(固液比)為 1:5-20。接觸溫度為室溫
至 100°C。接觸時間為至少 0.5 小時，例如 0.5-3 小時。接觸
後可以進行過濾、洗滌。所述酸溶液中酸的濃度以 H⁺計為
0.1-1mol/L，例如可以為 0.2-0.5mol/L 或者為 0.5-1mol/L。所
述酸為無機酸和/或有機酸，所述無機酸例如鹽酸、硫酸和硝
酸中的一種或多種；所述有機酸例如甲酸、乙酸、草酸、檸
檬酸中的一種或幾種。在步驟(1)中，所述的洗滌可用水例如
用去離子水、蒸餾水洗滌，以洗去沸石中的酸，例如水和沸
石的品質比可以為 5-20:1。步驟(1)得到的所述處理後的所述
沸石中 Na₂O 含量優選不高於 4.0 重%，更優選沸石中 Na₂O

含量不高於 2.0 重%。

步驟(2)-焙燒

【0108】 將步驟(1)所得酸處理後的沸石焙燒以脫除吸附水，所述焙燒使沸石中的水含量不高於 5 重量%，例如不高於 3 重量%。

【0109】 焙燒溫度可以為 200-400°C，例如 300-350°C。

【0110】 焙燒時間可以為 2-10 小時，例如 2-4 小時。

【0111】 焙燒後沸石的固含量(灼燒減量)不低於 95 重量%，例如不低於 97 重量%，例如為 97-99.9 重量%。

步驟(3)

【0112】 將沸石在有機溶劑中浸漬金屬包括將溶有含 IVB 族金屬的化合物的有機溶劑與沸石混合，在攪拌或靜置(不攪拌)下保持 0.5 小時以上例如 0.5 至 12 小時，例如在攪拌下保持 0.5-12 小時，然後進行下一步的過程例如進行步驟(4)或重複步驟(3)所述的浸漬。可通過一次或多次浸漬在 Y 沸石中引入所述的改性金屬。Y 沸石與有機溶劑的固液比(重量比)可以為 1:(0.5-5)，1:(1-2)，1:(1-4)，1:(1.1-1.6)。浸漬溫度是能夠使有機溶劑為液態時的溫度。所述浸漬可以採用等體積浸漬法或過量浸漬方法。浸漬溫度沒有特殊要求例如可以為室溫下浸漬。

【0113】 所述 IVB 族金屬選自 Ti、Zr、Hf、Rf 中的一種或幾種，優選 Ti、Zr 中的一種或兩種。所述含 IVB 族金屬的

化合物為 Ti 的化合物、Zr 的化合物、Hf 的化合物、Rf 的化合物中的一種或多種例如為 Ti 的化合物和/或 Zr 的化合物。所述的含 IVB 族金屬的化合物可以是 IVB 族金屬的無機鹽和/或有機金屬化合物，例如鈦的化合物可以是硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸鉍中的一種或多種。鋯的化合物可以是四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。

【0114】 所述有機溶劑的水含量低於 5 重量%，優選不超過 3 重量%例如不超過 1 重量%。有機溶劑可以是烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、鹵代烷烴中的一種或者多種。所述有機溶劑的標準沸點優選 40-100°C。所述有機溶劑優選正己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。

步驟(4) 充惰性氣體-任選過濾-任選乾燥

【0115】 將浸漬後的沸石和有機溶劑置於反應釜例如高壓釜中。沸石與有機溶劑的固液比(重量比)為 1:(5-50)，例如 1:(5-30)或 1:(5-10)。通常，步驟(4)所用的有機溶劑與步驟(3)所用的有機溶劑相同。向反應釜中充入惰性氣體例如氮氣、氬氣中的一種或多種。反應釜的壓力(表壓)為 0.0-2.0MPa、0.5-1.5MPa，溫度為室溫至 200°C，室溫至 150°C，例如室溫至 90°C。反應釜中的材料被靜置或攪拌達至少 1 小時，通常為 1-48 小時，例如 2-24 小時，或 4-24 小時。

【0116】 然後，任選地進行過濾和/或乾燥。過濾和乾燥是

優選的，以將沸石與有機溶劑分離。所述過濾、乾燥可以按照現有方法進行，可採用現有乾燥方法例如氣流乾燥、閃蒸乾燥、噴霧乾燥、烘乾。例如，乾燥溫度可以為 100-200°C。例如，乾燥時間可以為 1 秒-2 天，例如 6-24 小時。

步驟(5) 焙燒

【0117】 (5) 經過步驟(4)處理的沸石在惰性氣體氣氛中焙燒，焙燒溫度 300-700°C，焙燒時間為 0.5 小時以上，例如 0.5-5 小時。

所述焙燒在惰性氣體氣氛中進行。焙燒溫度為 300-700°C，450-650°C 或 500-600°C。焙燒時間為 0.5-5 小時，或 1-4 小時。所述的惰性氣體例如氮氣、氬氣中的一種或多種。

催化裂解催化劑

【0118】 本發明還提供一種催化裂解催化劑，以催化劑總重量為基準，含有 20-60 重%的本發明的 IVB 族金屬改性 Y 沸石、10-60 重%的粘土和 5-50 重%的粘結劑。

催化裂解催化劑的製備方法

【0119】 本發明還提供一種製備催化裂解催化劑的方法，包括將本發明的金屬改性 Y 沸石與粘土、粘結劑和水混合、打漿、噴霧乾燥的步驟。例如，將去離子水、粘土和粘結劑混合打漿然後向所得漿液中加入改性 Y 沸石，噴霧乾燥、焙燒。本發明所述噴霧乾燥、焙燒均為現有技術，為本

領域技術人員所公知。

【0120】 根據本發明，所述粘土選自高嶺土、多水高嶺土、累托土、矽藻土、蒙脫土、膨潤土、海泡石中的一種或者幾種的混合物。這些粘土為本領域技術人員公知。

【0121】 根據本發明，所述粘結劑是指焙燒後能形成耐熱無機氧化物的物質，其中耐熱無機氧化物為氧化鋁、氧化矽、無定型矽鋁中的一種或幾種，優選氧化鋁。所述粘結劑優選水合氧化鋁、鋁溶膠、擬薄水鋁石、薄水鋁石、三水合氧化鋁、一水合氧化鋁、無定形氫氧化鋁中的一種或幾種，這些不同形式的粘結劑焙燒後以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式存在。這些粘結劑為本領域技術人員所公知。

【0122】 本發明提供的 IVB 金屬改性 Y 沸石具有高結晶度、大比表面積，高的熱和水熱穩定性。

【0123】 根據本發明，對 Y 沸石用 IVB 金屬進行改性，不需要使用昂貴的稀土，可達到與稀土改性 Y 沸石相當甚至更高的熱和水熱穩定性。

【0124】 本發明提供的改性 Y 沸石可應用於催化裂解催化劑中，代替稀土改性 Y 沸石，能顯著降低催化劑生產成本。本發明的催化裂解催化劑在裂解活性、汽油收率、焦炭選擇性方面性能優異。

實施例

【0125】 在實施例中，室溫是指 15-40°C，有時指 26°C。在實施例中，所用的原料是市售可得的並且規格如下：

沸石原料：工業級，購自中國石化催化劑分公司，齊魯催化劑廠；

氯化稀土：工業級，購自中國石化催化劑分公司齊魯公司，鏷(按 La_2O_3 計) 鈾(按 Ce_2O_3 計) 品質比為 55:45；

其他：化學純，除非相反指出。

【0126】 輕油微反活性(MA)參照 RIPP92-90 標準方法測定。

輕油微反活性評價：

【0127】 採用 RIPP92-90 的標準方法(見《石油化工分析方法》(RIPP 試驗方法)楊翠定等編，科學出版社，1990 年出版)評價樣品的輕油微反活性，催化劑裝量為 5.0g，反應溫度 460°C ，原料油為餾程 $235\text{-}337^\circ\text{C}$ 直餾輕柴油，產物組成由氣相色譜分析，根據產物組成計算出輕油微反活性。

輕油微反活性(MA) = (產物中低於 216°C 的汽油產量 + 氣體產量 + 焦炭產量) / 進料總量 $\times 100\%$

A.1 沸石的改性

實施例 A.1.1.1

【0128】 取 200g NaY 沸石於 300°C 下焙燒 3 小時(焙燒後水含量 1 重量%)，待冷至室溫後置於 2000g 乙醇中(乙醇含量 99.9 重%)攪拌均勻，向上述漿液中加入 10.5g 硝酸鈳 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，然後在室溫下攪拌 2 小時，過濾，濾餅置於

100°C 烘箱中乾燥 24 小時，然後於 600°C 焙燒 2 小時。

【0129】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 2000g 酸濃度為 1.0 mol/L 的無機酸水溶液(稀鹽酸溶液)中，混合均勻，於 80°C 攪拌 3 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 15 倍)，過濾，取出濾餅置於 600°C、100% 水蒸汽中焙燒 1 小時。最後得到鋯改性的 Zr(2)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.2

【0130】 取 200g NaY 沸石於 200°C、0.001 Pa 下抽真空處理 4 小時，待冷至室溫後(水含量 0.5 重量%)置於 1500g 乙醇中(乙醇含量 99.9 重%)攪拌均勻，向上述漿液中加入 15.7g 氧氯化鋯 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ，室溫繼續攪拌 3 小時，過濾後將濾餅置烘箱中於 100°C 乾燥 24 小時，然後於 500°C 焙燒 3 小時。

【0131】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 1500g 酸濃度為 2.0 mol/L 的草酸水溶液中，混合均勻，升溫到 90°C 攪拌 1 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 15 倍)，取出濾餅置於 500°C、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時。最後得到鋯改性的 Zr(4)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.3

【0132】 取 200g NaY 沸石於 300°C 下焙燒 3 小時，待冷至室溫後(水含量 1 重量%)置於 1000g 正己烷(正己烷含量 99.5 重%)中攪拌均勻，向上述漿液中加入 37.8g 異丙醇鋯，

在室溫下繼續攪拌 3 小時，過濾後置於 120°C 烘箱中乾燥 48 小時，然後於 500°C (乾燥空氣氣氛，空氣中水含量不超過 0.2 體積%) 焙燒 4 小時。

【0133】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 1000g 酸濃度為 0.5 mol/L 的無機酸(硫酸)水溶液中，於 80°C 攪拌 3 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 20 倍)，取出濾餅置於 500°C、100% 水蒸汽中焙燒 3 小時。最後得到鋯改性的 Zr(8)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.4

【0134】 取 200g NaY 沸石於 300°C 下焙燒 3 小時，待冷至室溫後置於 1000g 丁酮(丁酮含量 99.5 重%)中攪拌均勻，向上述漿液中加入 14.2g 四氯化鈦，在室溫下繼續攪拌 2 小時，過濾後置於 120°C 烘箱中乾燥 24 小時，然後於 450°C 氮氣氣氛中焙燒 4 小時。

【0135】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 1000g 酸濃度為 0.5 mol/L 的無機酸(鹽酸)水溶液中，混合均勻，於 80°C 攪拌 2 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 10 倍)，取出濾餅置於 500°C、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時。最後得到鈦改性的 Ti(4)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.5

【0136】 取 200g NaY 沸石於 300°C、0.001 Pa 下抽真空處理 4 小時，待冷至室溫後加入到 2000g 環己烷中(環己烷含量

99.9 重%)攪拌均勻，向上述漿液中加入 63.9g 鈦酸四丁酯，室溫下攪拌 3 小時，過濾後將濾餅置於 100°C 烘箱中乾燥 48 小時，然後於 600°C 氮氣氣氛中焙燒 2 小時。

【0137】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 2000g 酸濃度為 1.5 mol/L 的草酸水溶液中，混合均勻，於 90°C 繼續攪拌 1 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 20 倍)，取出濾餅置於 600°C、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時。最後得到鈦改性的 Ti(10)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.6

【0138】 取 200g NaY 沸石於 300°C、0.001 Pa 下抽真空處理 4 小時，待冷至室溫(26°C)後置於 3000g 乙醇中(乙醇含量 99.9 重%)攪拌均勻，向上述漿液中加入 3.6g 四氯化鈦和 31.5g 硝酸銦，室溫(26°C)繼續攪拌 3 小時，過濾後將濾餅置於 100°C 烘箱中乾燥 48 小時，然後於 550°C 氮氣氣氛中焙燒 3 小時。

【0139】 將上述焙燒後的 Y 沸石加入到 3000g 酸濃度為 1.0 mol/L 的無機酸(硝酸)水溶液中混合均勻，在 80°C 攪拌 2 小時，然後過濾、用去離子水洗滌(洗滌水量為沸石乾基重量的 20 倍)，取出濾餅置於 550°C、100% 水蒸汽中焙燒 3 小時。最後得到鈦和銦改性的 Ti-Zr-Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.1.7

【0140】 按照實施例 A.1.1.4 的方法製備改性沸石，不同的是用無機酸處理後，先乾燥，然後將所得濾餅於 500°C 空

氣氣氛中焙燒。得到的改性沸石記為 Ti(4)Y-1。

實施例 A.1.2.1

【0141】 取 200g NaY 沸石，用 2000g 去離子水打漿後，加入 270g/l RECl₃ 溶液 45 毫升，用稀鹽酸調節 pH=3.8，升溫到 80℃ 交換 1 小時，過濾洗滌後將濾餅在 500℃ 焙燒 3 小時。然後將所得 Y 沸石用 2000g 去離子水打漿後，加入 45g 硫酸銨，用稀鹽酸調節 pH=4.0，升溫到 80℃ 交換 1 小時，然後過濾、洗滌，將濾餅於 600℃、100% 水蒸汽中焙燒 3 小時。最後得到稀土改性的 RE(8)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.2.2

【0142】 取 200g NaY 沸石置於 2000g 去離子水中攪拌均勻，向上述漿液中加入 31.4g 氧氯化鋯 ZrOCl₂·8H₂O，升溫到 90℃ 繼續攪拌 3 小時，過濾後將濾餅置於 100℃ 烘箱中乾燥 12 小時後 500℃ 焙燒 3 小時。然後焙燒後的 Y 沸石用 2000g 去離子水打漿後，加入 45g 硫酸銨，用稀鹽酸調節 pH=4.0，升溫到 80℃ 交換 1 小時，然後過濾、洗滌，將濾餅於 500℃、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時。最後得到鋯改性的 Zr(W)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.2.3

【0143】 按照實施例 A.1.2.2 的方法，不同的是：用 14.2g 四氯化鈦代替 31.4g 氧氯化鋯 ZrOCl₂·8H₂O。最後得到 Ti(W)Y

沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.2.4

【0144】 按照 CN101134576A 中實施例 1 的方法製備鋯改性 Y 沸石，最後得到 Zr(G)Y 沸石，其性質見表 A1。

實施例 A.1.2.5

【0145】 將 200 克 NH_4USY (矽鋁原子比 5.2)，在劇烈攪拌下加入到 500 克無水乙醇中形成懸浮液，劇烈攪拌下加入 50 克/升的鈦酸丁酯-無水乙醇溶液(以 TiO_2 計)，在攪拌下於室溫過夜晾乾，樣品於 500°C 焙燒 5 小時，得到鈦含量 2.4 重%和 9.1 重%的鈦改性沸石，分別記為 DT2 和 DT9。

表 A1 金屬改性 Y 沸石的物化性質

實施例 A.1.1.X	1	2	3	4	5	6	7
樣品	Zr(2)Y	Zr(4)Y	Zr(8)Y	Ti(4)Y	Ti(10)Y	Ti-Zr-Y	Ti(4)Y-1
α_0 ,nm	2.452	2.450	2.449	2.451	2.449	2.449	2.455
結晶度,%	77.6	73.7	70.3	72.6	69.1	68.8	73.0
Na ₂ O,重量%	1.0	0.9	0.7	0.9	0.8	1.0	0.9
Al ₂ O ₃ ,重量%	22.8	22.5	21.8	22.8	21.3	20.9	22.8
SiO ₂ ,重量%	73.6	72.5	69.7	72.1	68.8	70.5	72.0
ZrO ₂ ,重量%	2.1	3.8	7.3	0	0	5.5	0
TiO ₂ ,重量%	0	0	0	3.7	8.6	1.9	3.7
RE ₂ O ₃ ,重量%	0	0	0	0	0	0	0
比表面 積,m ² /g	676	710	690	726	702	640	722
晶格崩塌溫 度, °C	1048	1044	1051	1046	1050	1051	1045
沸石表面 IVB 金屬含 量與沸石內 部 IVB 金屬 含量的比值	0.05	0.10	0.12	0.08	0.16	0.15	0.10
扭曲四配位 鋁和四配位 鋁的比值	0.4	0.3	0.5	0.4	0.6	0.5	0.3
孔徑為 6-20nm 的二 級孔占總二 級孔的 (2~100nm) 比例	48.2	50.6	57.8	52.4	62.4	64.5	51.8

表 A1(續)

實施例 A.1.2.X	1	2	3	4	5	
樣品	RE(8)Y	Zr(W)Y	Ti(W)Y	Zr(G)Y	DT2	DT9
α_0 ,nm	2.451	2.450	2.452	2.451	2.458	2.448
結晶度,%	62.7	50.6	53.9	64.2	69.9	63.0
Na ₂ O,重量%	1.0	0.8	1.0	0.8	1.1	1.2
Al ₂ O ₃ ,重量%	21.7	21.9	21.8	20.8	21.2	21.8
SiO ₂ ,重量%	70.5	69.9	72.8	70.7	74.8	67.2
ZrO ₂ ,重量%	0	7.0	0	7.5	0	0
TiO ₂ ,重量%	0	0	3.9	0	2.4	9.1
RE ₂ O ₃ ,重量%	6.6	0	0	0	0	0
比表面積,m ² /g	640	548	526	624	535	520
晶格崩塌溫度, °C	1043	1028	1015	1030	1036	1036
沸石表面 IVB 金屬 含量與沸石內部 IVB 金屬含量的比值	-	1.8	1.2	-	1.0	1.3
扭曲四配位鋁和四 配位鋁的比值	-	0.05	0.06	0.02	0.01	0.04

A.2 改性沸石的穩定性

【0146】 將實施例 A.1.1.1-A.1.1.7 和對比例

A.1.2.1-A.1.2.5 製備的改性 Y 沸石分別在 800°C、100% 水蒸汽條件下老化 8 小時後，測定其結晶度和比表面積，並計算

結晶保留度和比表面積保留度，結果列於表 A2。對所述的老化後的沸石進行輕油微反活性評價，結果列於表 A2。

表 A2 水熱老化後改性 Y 沸石的物化性質

實施例 A.2.1.X	1	2	3	4	5	6	7
Y 沸石種類	Zr(2)Y	Zr(4)Y	Zr(8)Y	Ti(4)Y	Ti(10)Y	Ti-Zr-Y	Ti(4)Y-1
結晶保留度，%	60.5	62.1	64.7	63.9	65.9	66.3	63.2
比表面積保留度，%	62.4	65.0	66.7	64.1	67.8	68.0	65.2
800°C/8h，活性	81	84	86	85	86	87	84

表 A2(續)

實施例 A.2.2.X	1	2	3	4	5	
Y 沸石種類	RE(8)Y	Zr(W)Y	Ti(W)Y	Zr(G)Y	DT2	DT9
結晶保留度，%	63.2	45.5	50.2	60.8	60.2	62.0
比表面積保留度，%	65.5	50.8	51.6	64.9	61.6	62.9
800°C/8h，活性	84	75	75	80	70	72

實施例 A.2.1.8

【0147】 按照實施例 A.1.1.5 方法製備 Ti 含量(以 TiO₂ 計)為 1 重量%、2 重量%、7 重量%、12 重量%、15 重量%的 Ti 改性 Y 沸石，其物化性質見表 A3。在 800°C、100% 水蒸汽條件下老化 8 小時後，測定其結晶度和比表面積，並計算結晶保留度和比表面積保留度，並評價樣品的輕油微反活性，結果列於表 A3。

實施例 A.2.2.6

【0148】 按照現有方法(參考實施例 A.1.2.1)製備稀土含量為 1 重量%、2 重量%、12 重量%、15 重量%的 RE 改性 Y 沸石，其物化性質見表 A3。在 800°C、100% 水蒸汽條件下老化 8 小時後，測定其結晶度和比表面積，並計算結晶保留度和比表面積保留度，並評價樣品的輕油微反活性，結果列於表 A3。

表 A3

	實施例 A.2.1.8					實施例 A.2.2.6			
TiO ₂ , 重量%	1.0	2.0	7.0	12.0	15.0	0	0	0	0
RE ₂ O ₃ , 重量%	0	0	0	0	0	1.0	2.0	12.0	15.0
Na ₂ O, 重量%	1.1	0.9	1.1	0.9	0.9	0.8	1.0	1.0	0.9
Al ₂ O ₃ , 重量%	23.2	22.8	21.4	19.2	16.5	22.0	21.8	20.2	17.2
SiO ₂ , 重量%	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
結晶度, %	71.2	70.6	72.8	71.1	69.8	70.2	68.4	62.2	60.8
比表面積, m ² /g	674	680	690	666	645	620	653	560	490

晶格崩塌溫度, °C	1042	1045	1050	1046	1046	1030	1044	1045	1045
沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值	0.02	0.05	0.12	0.15	0.17				
沸石編號	Ti(1)Y	Ti(2)Y	Ti(7)Y	Ti(12)Y	Ti(15)Y				
水熱老化後									
結晶保留度, %	62.2	61.2	63.6	66.0	64.5	60.0	63.4	66.2	65.0
比表面保留度, %	61.9	63.8	63.4	67.7	66.6	62.2	64.5	67.0	65.9
800°C /8h 活性, %	82	85	87	85	85	80	82	83	83

A.3 催化劑

實施例 A.3.1.1

【0149】 以本發明提供方法製備的改性 Y 沸石 Zr(8)Y 為活性組元，按照常規的催化裂解催化劑方法製備催化劑。製

備方法如下：按照沸石(以乾基計)：高嶺土(以乾基計)：擬薄水鋁石(以 Al_2O_3 計)：鋁溶膠(以 Al_2O_3 計)為 38：34：20：8 的比例，將高嶺土和脫陽離子水打漿均勻後加入鋁溶膠，在不斷攪拌下分別加入擬薄水鋁石，攪拌約 30 分鐘後，將含沸石的漿液加入到膠體中，再混合均勻後，噴霧乾燥成型，得到催化劑，記為 C1。

【0150】 催化劑預先經過 800°C ，100% 水蒸汽處理 17 小時，然後在小型流化床催化劑評價裝置(ACE)上評價，評價所用原料油為武混三，其性質見表 A4。反應溫度、劑油比、重時空速和評價結果列於表 A5。

其中，轉化率 = 汽油收率 + 液化氣收率 + 乾氣收率 + 焦炭收率

焦炭選擇性 = 焦炭產率 * 100 / 轉化率

實施例 A.3.2.1

【0151】 按照實施例 A.3.1.1 的方法製備裂解催化劑，不同的是以等量 RE(8)Y 沸石代替其中的 Zr(8)Y 沸石，得到催化劑，記為 DC1，然後按照實施例 A.3.1.1 的方法對 DC1 進行評價。評價結果見表 A5。

實施例 A.3.2.2

【0152】 按照實施例 A.3.1.1 的方法製備裂解催化劑，不同的是以等量 Zr(W)Y 沸石代替其中的 Zr(8)Y 沸石，得到催化劑，記為 DC2，然後按照實施例 A.3.1.1 的方法對 DC2 進

行評價。評價結果見表 A5。

表 A4

原料油	武混三
密度(20°C), g/cm ³	0.9044
折光(20°C)	1.5217
粘度(100°C), mm ² /s	9.96
凝固點, °C	40
苯胺點, °C	95.8
C, 重量%	85.98
H, 重量%	12.86
S, 重量%	0.55
N, 重量%	0.18
殘炭, 重量%	3.0
餾程, °C	
初餾點	
5%	243
10%	294
30%	316
50%	395
70%	429
90%	473
	-

表 A5

實施例	A.3.1.1	A.3.2.1	A.3.2.2
催化劑	C1	DC1	DC2
反應溫度, °C	500	500	500
劑油比, 重量比	5	5	5
重量空速, h ⁻¹	16	16	16
產品分佈, 重量%			
乾氣	1.15	1.10	1.18
液化氣	11.15	11.66	12.03
焦炭	4.02	5.45	4.65
汽油	56.40	53.08	50.30
柴油	20.17	21.46	23.02
重油	7.11	7.25	8.82
轉化率, 重量%	72.72	71.29	68.16
焦炭選擇性	5.53	7.64	6.82

實施例 A.3.1.2

【0153】 按照實施例 A.1.1.1 的方法調節硝酸鋯的用量，製備氧化鋯改性的 Y 沸石，記為 Zr(6)Y，其中以二氧化鋯計的硝酸鋯的用量與沸石的重量比為 6:100 重量比。

【0154】 將 323g 擬薄水鋁石(固含量 62 重量%)和 1343g 去離子水混合，攪拌 15 分鐘後混合均勻得到擬薄水鋁石漿液，用稀鹽酸調節漿液的 pH 值為 3.5，於室溫下老化 6 小時；

在老化後的漿液中，加入 447g 高嶺土(固含量 76 重量%)和 372g 鋁溶膠(氧化鋁含量 21.5 重量%)，攪拌 60 分鐘；然後向上述漿液中加入 380g(以乾基計)上述改性 Zr(6)Y 沸石與 880g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後得到催化劑漿液，將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 550°C 焙燒 1 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C11。XRF 測得催化劑 C11 的 ZrO_2 含量為 2.2 重量%。

實施例 A.3.1.3

【0155】 按照實施例 A.1.1.2 的方法製備氧化鋯改性 Y 沸石，記為 Zr(10)Y。其中氧化鋯：沸石=10:100。

【0156】 將 421g 高嶺土(固含量 76 重量%)、465g 鋁溶膠(氧化鋁含量 21.5 重量%)與 732g 去離子水加入到打漿罐中打漿，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石(鹽酸酸化，酸鋁比 0.15，HCl 與以氧化鋁摩爾比，固含量 12 重量%)，攪拌 60 分鐘後，加入 380g(乾基)上述改性 Zr(10)Y 沸石與 880g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘，得到催化劑漿液，然後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 550°C 焙燒 1 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C21。XRF 測得催化劑 C21 的 ZrO_2 含量為 3.5 重量%。

實施例 A.3.1.4

【0157】 將 447g 高嶺土、372g 鋁溶膠與 800g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌

60 分鐘後，加入 380g (乾基)上述改性 Ti(2)Y 沸石與 880g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 650°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C31。XRF 測得催化劑 C31 的 TiO₂ 含量為 0.75 重%。

實施例 A.3.1.5

【0158】 將 447g 高嶺土、372g 鋁溶膠與 800g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌 60 分鐘後，加入 380g (乾基)上述改性 Ti(4)Y 沸石與 880g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 650°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C41。XRF 測得催化劑 C41 的 TiO₂ 含量為 1.5 重%。

實施例 A.3.1.6

【0159】 按照實施例 A.3.1.5 的方法製備催化劑，不同的是用等量的 Ti(4)Y-1 代替其中的 Ti(4)Y 沸石。得到催化劑 C41-1。

實施例 A.3.1.7

【0160】 按照實施例 A.3.1.5 的方法製備催化劑，不同的是用現有方法製備的 REY 沸石(矽鋁比(SiO₂/Al₂O₃ 摩爾比)5.1，稀土含量 3.8 重量%，氧化鈉含量 0.4 重量%)部分代替 Ti(4)Y 沸石，現有方法製備的 REY 沸石與 Ti(4)Y 沸石的重量比為 1:1。得到催化劑 C41-2。

實施例 A.3.1.8

【0161】 按照實施例 A.1.1.4 的方法調節四氯化鈦的用量，製備氧化鈦改性的 Y 沸石，記為 Ti(8)Y，其中以二氧化鈦計的四氯化鈦的用量與沸石的重量比為 8:100 重量比。

【0162】 將 421g 高嶺土、698g 鋁溶膠與 900g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1250g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌 60 分鐘後，加入 380g(乾基)上述改性 Ti(8)Y 沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 700°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C51。XRF 測得催化劑 C51 的 TiO₂ 含量為 3.0 重%。

實施例 A.3.1.9

【0163】 除所述金屬氧化物改性沸石外，所用原料同實施例 A.3.1.2。

【0164】 將 355g 擬薄水鋁石和 1478g 去離子水混合，攪拌 30 分鐘後得到擬薄水鋁石漿液，用適量的稀鹽酸調節整個漿液的 pH 值為 3.8，於 60°C 下老化 2 小時；在老化後的漿液中，加入 395g 高嶺土和 465g 鋁溶膠，繼續攪拌 60 分鐘；然後向上述漿液中加入 380g (乾基)上述改性 Ti-Zr-Y 沸石與 880g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 600°C 焙燒 3 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C61。

實施例 A.3.2.3

【0165】 按照實施例 A.3.1.8 的方法製備催化劑，不同的是：用等量的 RE(8)Y 沸石代替 Ti(8)Y 沸石。最後得到 DC11 催化劑。XRF 測得催化劑 DC11 的 RE_2O_3 含量為 2.32 重%。

實施例 A.3.2.4

【0166】 按照實施例 A.3.1.8 的方法製備催化劑，不同的是：用等量的 Ti(W)Y 沸石代替 Ti(8)Y 沸石。最後得到 DC21 催化劑。XRF 測得催化劑 DC21 的 TiO_2 含量為 2.40 重%。

實施例 A.3.2.5

【0167】 按照實施例 A.3.1.2 的方法製備催化劑，不同的是：用等量的 Zr(W)Y 沸石代替 Zr(6)Y 沸石。最後得到 DC31 催化劑。XRF 測得催化劑 DC31 的 ZrO_2 含量為 2.18 重%。

【0168】 催化劑 C11-C61、DC11-DC31 預先經過 $800^\circ C$ ，100% 水蒸汽老化 8 小時，然後在小型流化床催化劑評價裝置 (ACE) 上評價，評價所用原料油為武混三，其性質見表 A4。反應溫度、劑油比、重時空速和評價結果列於表 A6。

其中，轉化率 = 汽油收率 + 液化氣收率 + 乾氣收率 + 焦炭收率

表 A6 評價結果

實施例	A.3.1.2	A.3.1.3	A.3.1.4	A.3.1.5	A.3.1.6	A.3.1.7
催化劑	C11	C21	C31	C41	C41-1	C41-2
改性 Y 沸石種類	Zr(6)Y	Zr(10)Y	Ti(2)Y	Ti(4)Y	Ti(4)Y-1	Ti(4)Y REY
反應溫度,°C	500	500	500	500	500	500
劑油比, 重量比	8.04	8.04	8.04	8.04	8.04	8.04
重時空速, h ⁻¹	16	16	16	16	16	16
產品分佈, 重量%						
乾氣	1.35	1.32	1.33	1.34	1.33	1.3
液化氣	14.04	13.61	13.30	14.43	14.21	13.96
焦炭	6.71	6.86	7.52	7.05	7.13	7.42
汽油	54.11	53.52	52.98	53.44	53.25	53.51
柴油	16.76	16.84	16.96	16.65	16.94	16.71
重油	7.03	7.85	7.91	7.09	7.14	7.1
合計	100	100	100	100	100	100
轉化率, 重量%	76.21	75.31	75.13	76.26	75.92	76.19
焦炭/轉化率	0.08805	0.09109	0.10009	0.09245	0.09391	0.09739

表 A6(續)

催化劑來源	A.3.1.8	A.3.1.9	A.3.2.3	A.3.2.4	A.3.2.5
催化劑	C51	C61	DC11	DC21	DC31
改性 Y 沸石種類	Ti(8)Y	Ti-Zr-Y	RE(8)Y	Ti(W)Y	Zr(W)Y
反應溫度, °C	500	500	500	500	500
劑油比, 重量比	8.04	8.04	8.04	8.04	8.04
重時空速, h ⁻¹	16	16	16	16	16
產品分佈, 重量%					
乾氣	1.32	1.35	1.34	1.34	1.35
液化氣	14.52	14.26	13.58	13.35	13.72
焦炭	6.76	6.71	8.02	7.29	7.12
汽油	53.24	53.87	52.22	49.87	50.55
柴油	16.94	16.84	16.89	17.19	17.37
重油	7.22	6.97	7.95	10.96	9.89
合計	100	100	100	100	100
轉化率, 重量%	75.84	76.19	75.16	71.85	72.74
焦炭/轉化率	0.08914	0.08807	0.10671	0.10146	0.09788

B.1 沸石的改性

實施例 B.1.1.1

【0169】

(1) 在室溫下, 取 200g NaY 沸石(乾基 75 重量%), 與摩爾濃

度為 0.5 mol/L 的鹽酸溶液 1500 ml 混合，攪拌 30 分鐘，過濾，用 1500 ml 去離子水洗滌，得到酸處理後的 NaY 沸石，其氧化鈉含量為 3.5 重量%；

(2) 將所得酸處理後的 NaY 沸石於 300°C 下焙燒 3 小時，得到固含量為 96 重%的沸石，記為 F1；

(3) 將 5.23 g 硝酸鋯 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 溶於 200g 乙醇(分析純，乙醇含量 99.9 重量%)中製成浸漬液，所得浸漬液與處理後的 Y 沸石 F1 混合均勻，室溫下靜置 1 小時，

(4) 將步驟(3)所得產物與 800 ml 乙醇混合，轉移到高壓釜中，並沖入氮氣，使壓力為 0.5 MPa，然後在室溫下靜置保持 12 小時，過濾、100°C 烘乾 24 小時，

(5) 將步驟(4)得到的產物，在氮氣氣氛、500°C 下焙燒 4 小時。得到鋯改性的 Y 沸石，記為 ZrY(1)，其性質見表 B2。

實施例 B.1.1.2 至實施例 B.1.1.7

【0170】 參考實施例 B.1.1.1，按照本發明提供的方法製備改性沸石，其操作條件以及產物的性質見表 B2。

實施例 B.1.1.8

【0171】 按照實施例 B.1.1.1 的方法製備改性沸石，不同的是步驟(4)中沖入氮氣，使壓力(表壓)為 0 MPa。得到的改性沸石記為 ZrY(1)-1。其性質見表 B2。

實施例 B.1.1.9

【0172】 按照實施例 B.1.1.1 的方法製備改性沸石，不同的是步驟(1)中：

(1) 在室溫下，取 200g NaY 沸石(乾基 75 重量%)，與摩爾濃度為 0.5 mol/L 的 EDTA 溶液 1500ml 混合，攪拌 30 分鐘，過濾，用 1500ml 去離子水洗滌，得到酸處理後的 NaY 沸石，其氧化鈉含量為 3.5 重量%；步驟(2)-(5)同實施例 B.1.1.1，得到改性沸石記為 ZrY(1)-2。其性質見表 B2。

實施例 B.1.2.1

【0173】 取 200g NaY 沸石(同實施例 B.1.1.1)，用 2000g 去離子水打漿後，加入 60g 硫酸銨，用稀鹽酸調節 pH=4.0，升溫到 80℃ 交換 1 小時，過濾並用水淋洗，然後將濾餅在 550℃、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時，重複上述步驟 2 次，得到改性 Y 沸石。

【0174】 然後將所得 Y 沸石用 2000g 去離子水打漿後，加入 270g/l RECl₃ 溶液 45 毫升，用稀鹽酸調節 pH=3.8，升溫到 80℃ 交換 1 小時後，加入 45g 硫酸銨繼續攪拌 1 小時，然後過濾、洗滌，將濾餅於 550℃、100% 水蒸汽中焙燒 2 小時。最後得到稀土改性的 REY 沸石，其性質見表 B3。

實施例 B.1.2.2

【0175】 按照 B.1.1.2 的方法，不同的是將等量的氧氯化鋯 ZrOCl₂·8H₂O 溶於 200g 去離子水中。最後得到 Zr(W)Y 沸石，其性質見表 B3。

實施例 B.1.2.3

【0176】 取 200g NaY 沸石用 2000 克去離子水打漿後，加入 60g 氯化銨，調節漿液的 pH 值為 3.8，升溫到 80°C 交換 2 小時，過濾並用水淋洗，然後將濾餅在 600°C、100%水蒸汽下焙燒 2 小時。

【0177】 將焙燒後的沸石繼續用 2000 克去離子水打漿，加入 45g 氯化銨和 31.4g 氧氯化鋯 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ，繼續進行第二次離子交換，反應溫度和時間與第一次交換的基本相同，然後過濾、洗滌，將濾餅在 600°C、100%水蒸汽下焙燒 2 小時，最後得到 Zr(J)Y 沸石，其性質見表 B3。

實施例 B.1.2.4

【0178】 按照 CN101134576A 中實施例 1 的方法製備鋯改性 Y 沸石，最後得到 Zr(G)Y 沸石，其性質見表 B3。

實施例 B.1.2.5

【0179】 將 200 克 DASY0.0 沸石，在劇烈攪拌下加入到 500 克無水乙醇中形成懸浮液，劇烈攪拌下加入濃度 50 克/升的鈦酸丁酯-無水乙醇溶液(以 TiO_2 計)，在攪拌下於室溫過夜晾乾，樣品於 500°C 焙燒 5 小時，得到鈦含量 7.9 重%的鈦改性沸石，記為 Ti(D)Y。

【0180】 從圖 1 改性 Y 沸石的 FT-IR 圖譜看出，現有 Y 沸石(例如實施例 B.1.2.4)提供的 Zr(G)Y 沸石的反對稱伸縮振

動頻率($1050-1150\text{cm}^{-1}$)和對稱伸縮振動頻率($750-820\text{cm}^{-1}$)向低頻方向發生了紅移，表明 Zr 進入 Y 沸石骨架結構。本發明提供的改性 Y 沸石(ZrY、TiY)沒有發現紅移現象，表明 Zr 和 Ti 沒有進入沸石骨架。

【0181】 從圖 2 改性 Y 沸石的 ^{27}Al -NMR 圖譜看出，改性 Y 沸石主要存在四配位元骨架 Al(化學位移 60)、少量的六配位元非骨架 Al(化學位移在 0)。與 Y 沸石相比，採用有機溶液浸漬法製備的 ZrY 沸石的四配位骨架 Al 峰寬化，且向低化學位移方向移動，表明進入沸石內部的 Zr 與沸石骨架 $[\text{AlO}_4]$ 發生了相互作用，這種相互作用導致四配位骨架 Al 譜峰移向高場，同時扭曲四配位骨架 Al 譜峰(化學位移 40)顯著，扭曲四配位骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 0.1-0.6。採用實施例 B.1.2.2(水溶液浸漬法)和實施例 B.1.2.5 所述方法製備的 Zr(W)Y 和 Ti(D)Y 沸石，扭曲四配位骨架 Al 峰變化不顯著，表明 Zr 或 Ti 與沸石骨架 $[\text{AlO}_4]$ 的相互作用較小，扭曲四配位骨架鋁與四配位骨架鋁的比例低於 0.1。可見採用本發明方法製備的改性 Y 沸石，更有利於金屬離子進入沸石內部，與沸石骨架 $[\text{AlO}_4]$ 的相互作用，從而起到穩定沸石骨架結構的作用。

表 B1

原料	NaY	DASY(0.0)	—交換— 焙燒
元素組成，重量%			
Na ₂ O	12.8	1.2	3.7
Al ₂ O ₃	21.9	23.6	23.4
SiO ₂	64.4	71.7	72.0
晶胞常數，nm	2.466	2.448	2.453
結晶度，%	81.6	65.6	78.0
總比表面積，m ² /g	762	620	644
總孔體積，ml/g	0.377	0.353	0.352

表 B2

	實施例	B.1.1.1	B.1.1.2	B.1.1.3	B.1.1.4	B.1.1.5
步驟	Y 沸石原料	NaY	DASY(0.0)	—交換— 焙燒	—交換— 焙燒	NaY
(1)	酸溶液濃度，mol/L	0.5	0.1	1.0	0.2	0.5
	酸的種類	鹽酸	鹽酸	草酸	硫酸	鹽酸
	酸溶液與沸石的重量比	10	10	10	10	10
	處理後 Na ₂ O 含量，重量%	3.5	0.6	1.2	0.8	3.5
步驟	焙燒溫度，°C	300	300	350	350	300
	焙燒時間，小時	3	3	3	3	3
(2)	水含量，重量%	4	3	1.5	1.5	4

步驟	IVB 族金屬化合物	硝酸鋯	氧氯化鋯	異丙醇鋯	異丙醇鋯	四氯化鈦
(3)	有機溶劑名稱	乙醇	乙醇	正己烷	正己烷	丁酮
	有機溶劑水含量, 重量 %	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
	有機溶劑與沸石的重量比	1.3	1.5	1.5	1.2	1.3
	金屬鹽(以氧化物計)與沸石的重量比	0.01	0.03	0.06	0.10	0.02
步驟	所用有機溶劑	乙醇	乙醇	正己烷	正己烷	丁酮
(4)	有機溶劑與沸石的重量比	5.1	10.0	10.0	10.0	5.1
	所充入的惰性氣體名稱	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣
	壓力, MPa	0.5	1.0	0.5	0.8	0.5
	溫度, °C	26	25	60	25	25
	時間, 小時	12	8	5	8	5
	保持方式	靜置	攪拌	攪拌	靜置	攪拌
步驟	乾燥溫度, °C	100	120	120	120	100
(4)	乾燥時間, 小時	24	6	6	6	12
步驟	惰性氣氛名稱	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣
	焙燒溫度, °C	500	550	550	550	500
(5)	焙燒時間, h	4	2	3	3	3
	金屬改性 Y 沸石編號	ZrY(1)	ZrY(3)	ZrY(6)	ZrY(10)	TiY(2)
	Na ₂ O, 重量%	1.0	0.5	0.8	0.6	1.2
	Al ₂ O ₃ , 重量%	23.3	23.5	22.2	20.5	22.8
	SiO ₂ , 重量%	73.8	72.8	70.5	67.8	73.1
	ZrO ₂ , 重量%	0.9	2.8	6.1	10.5	

TiO ₂ ,重量%					2.2
α0, nm	2.456	2.448	2.450	2.452	2.451
結晶度, %	78.8	64.7	70.6	72.2	76.9
比表面積, m ² /g	710	616	624	635	702
晶格崩塌溫度, °C	1048	1050	1045	1047	1044
扭曲四配位骨架鋁與四配位骨架鋁的比例	0.2	0.3	0.5	0.6	0.2
孔徑為 6-20nm 的二級孔占總二級孔的 (2~100nm) 比例	32.5	42.8	48.7	50.3	38.6

表 B2(續)

	實施例	B.1.1.6	B.1.1.7	B.1.1.8	B.1.1.9
步驟 (1)	Y 沸石原料	一交換 一焙燒	一交換一焙 燒	NaY	NaY
	酸溶液濃度, mol/L	1.0	1.0	0.5	0.5
	酸的種類	醋酸	草酸	鹽酸	EDTA
	酸溶液與沸石的重量比	10	10	10	10
	處理後 Na ₂ O 含量, 重量%	1.0	1.0	3.5	3.5
步驟 (2)	焙燒溫度, °C	350	350	300	300
	焙燒時間, 小時	3	3	3	3
	水含量, 重量%	1.8	1.5	4	4
步驟 (3)	IVB 族金屬化合物	鈦酸四 丁酯	鈦酸四丁酯 +硝酸鋯	硝酸鋯	硝酸鋯
	有機溶劑名稱	環己烷	乙醇	乙醇	乙醇
	有機溶劑水含量, 重量%	0.2	0.1	0.1	0.1
	有機溶劑與沸石的重量比	1.5	1.5	1.3	1.3
	金屬鹽(以氧化物計)與沸石的重量比	0.10	0.08	0.01	0.01

步驟 (4)	所用有機溶劑	環己烷	乙醇	乙醇	乙醇
	有機溶劑與沸石的重量比	10.0	8.0	5.1	5.1
	所充入的惰性氣體名稱	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣
	壓力, MPa	0.5	1.5	0.0	0.5
	溫度, °C	25	80	26	26
	時間, 小時	10	24	12	12
	保持方式	攪拌	攪拌	靜置	靜置
步驟 (4)	乾燥溫度, °C	120	120	100	100
	乾燥時間, 小時	6	24	24	24
步驟 (5)	惰性氣氛名稱	氮氣	氮氣	氮氣	氮氣
	焙燒溫度, °C	550	550	500	500
	焙燒時間, h	2	3	4	4
	金屬改性 Y 沸石編號	TiY(10)	Ti-Zr-Y	ZrY(1) -1	ZrY(1) -2
	Na ₂ O, 重量%	1.0	0.8	1.0	0.9
	Al ₂ O ₃ , 重量%	21.5	21.9	23.2	23.4
	SiO ₂ , 重量%	67.1	69.0	73.9	73.6
	ZrO ₂ , 重量%		3.8	0.9	0.9
	TiO ₂ , 重量%	9.8	4.0		
	α_0 , nm	2.455	2.455	2.454	2.455
	結晶度, %	73.5	72.9	71.5	77.7
	比表面積, m ² /g	642	639	700	699
	晶格崩塌溫度, °C	1045	1050	1045	1048
	扭曲四配位骨架鋁與 四配位骨架鋁的比例	0.5	0.5	0.2	0.2
	孔徑為 6-20nm 的二級孔占 總二級孔的 (2~100nm) 比 例	49.8	44.4	35.4	33.9

表 B3

實施例	B.1.2.1	B.1.2.2	B.1.2.3	B.1.2.4	B.1.2.5
Y 沸石編號	REY	Zr(W)Y	Zr(J)Y	Zr(G)Y	Ti(D)Y
Na ₂ O,重量%	1.2	0.8	0.6	0.5	1
Al ₂ O ₃ ,重量%	21.4	20.6	21.8	20.8	21.5
SiO ₂ ,重量%	70.5	70.2	71	70.7	69.3
ZrO ₂ ,重量%		8	6.2	7.5	
TiO ₂ ,重量%					7.9
RE ₂ O ₃ ,重量%	6.6				
α_0 , nm	2.451	2.45	2.452	2.451	2.453
結晶度, %	62.7	51.9	55.7	60.2	59.6
比表面積, m ² /g	640	536	548	624	610
晶格崩塌溫度, °C	1043	1027	1028	1041	1033
扭曲四配位骨架鋁 與四配位骨架鋁的 比例		0.05	0.01	0.02	0.01

B.2 改性沸石的穩定性

【0182】 將實施例 B.2.1.1 至 B.2.1.9 和 B.2.2.1 至 B.2.2.5 製備的改性 Y 沸石分別在 800°C、100% 水蒸汽條件下分別老化 8 小時和 17 小時後，測定其結晶度和比表面積，並計算結晶保留度和比表面積保留度，並進行輕油微反活性評價，結果列於表 B4。

表 B4

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B.2.1.X									
Y 沸石種 類	ZrY (1)	ZrY (3)	ZrY (6)	ZrY(10)	TiY (2)	TiY (10)	Ti-Zr- Y	ZrY (1)-1	ZrY (1)-2
800°C/8h 結晶度保 留度, %	61.2	62.8	63.7	68.4	63.1	67.5	68.6	62.0	61.8
800°C/17h 結晶度保 留度, %	55.5	57.0	56.7	62.5	57.6	60.1	60	56.5	56.1
800°C/8h 比表面積 保留度, %	62.0	61.3	62.9	69.6	66.1	68	69.6	62.8	61.0
800°C/17h 比表面積 保留度, %	57.2	56.7	57.6	63.9	59.6	62.2	62.8	57.0	56.4
800°C/8h 活性, %	80	82	84	87	85	86	87	80	80
800°C/17h 活性, %	76	77	79	82	79	80	81	75	77

表 B4 (續)

實施例 B.2.2.X	1	2	3	4	5
Y 沸石種類	REY	Zr(W)Y	Zr(J)Y	Zr(G)Y	Ti(D)Y
800°C/8h 結晶度保留度, %	63.2	50.4	50.5	60.8	61.6
800°C/17h 結晶度保留 度, %	56.5	45.8	42.5	52.9	53
800°C/8h 比表面積保留 度, %	67.1	58	54.2	64.9	62.4
800°C/17h 比表面積保 留度, %	61.2	52.6	49.8	58.2	59.1
800°C/8h 活性, %	85	75	72	80	72
800°C/17h 活性, %	79	68	65	75	66

B.3 催化劑

實施例 B.3.1.1

【0183】 以本發明提供的改性 Y 沸石 ZrY(6) 為活性組元，按照常規的催化裂解催化劑方法製備催化劑。製備方法如下：按照沸石(以乾基計)：高嶺土(以乾基計)：擬薄水鋁石(以 Al_2O_3 計)：鋁溶膠(以 Al_2O_3 計)為 38：34：20：8 的比例，將高嶺土和脫陽離子水打漿均勻後加入鋁溶膠，在不斷攪拌下分別加入擬薄水鋁石，攪拌約 30 分鐘後，將含沸石的漿液

加入到膠體中，再混合均勻後，噴霧乾燥成型，得到催化劑 C1。

【0184】 重油裂解性能評價：在小型固定流化床裝置上評價經 800℃，100% 水蒸汽老化 8 小時後的催化劑，原料油為鎮海 VGO 和大慶常渣(80:20 重量比)的混合油，原料性質見表 B5，反應溫度為 500℃，重時空速為 16h^{-1} ，劑油重量比為 45，評價結果見表 B6。

其中，轉化率 = 汽油收率 + 液化氣收率 + 乾氣收率 + 焦炭收率

焦炭選擇性 = 焦炭產率 $\times 100$ / 轉化率

表 B5

原料油	鎮海 VGO	大慶常渣
密度(20°C), g/cm ³	0.9154	0.8906
折光(70°C)	1.4926	1.4957(20°C)
粘度(100°C) mm ² /s	6.962	24.84
四組分, %		
飽和烴	64.0	51.2
芳烴	32.0	29.7
膠質	4.0	18.3
瀝青質	0.0	0.8
凝固點, °C	35	43
苯胺點, °C	82.0	>105
C, 重量%	85.38	86.54
H, 重量%	12.03	13.03
S, 重量%	2.0	0.13
N, 重量%	0.16	0.3
殘炭 %	0.18	4.3
餾程, °C		
初餾點	329	282
5%	363	351
10%	378	370
30%	410	482
50%	436	553
70%	462	-
90%	501	-

實施例 B.3.1.2

【0185】 按照實施例 B.3.1.1 的方法製備催化劑，不同的是以等量的 TiY(2)沸石代替其中的 ZrY(6)沸石，得到催化劑 C2，然後按照實施例 B.3.1.1 的方法對 C2 進行評價。評價結果見表 B6。

實施例 B.3.2.1 至實施例 B.3.2.3

【0186】 按照實施例 B.3.1.1 的方法製備對比催化劑，不同的是分別以等量 REY 沸石、等量 Zr(W)Y 沸石、等量 Ti(D)Y 沸石代替其中的 ZrY(6)沸石，分別得到對比催化劑 DC1、DC2、DC3，然後按照實施例 B.3.1.1 的方法對 DC1-DC3 進行評價。評價結果見表 B6。

表 B6

實施例	B.3.1.1	B.3.1.2	B.3.2.1	B.3.2.2	B.3.2.3
沸石編號	ZrY(6)	TiY(2)	REY	Zr(W)Y	Ti(D)Y
催化劑	C1	C2	DC1	DC2	DC3
反應溫度, °C	500	500	500	500	500
劑油比, 重量比	5	5	5	5	5
重時空速, h ⁻¹	16	16	16	16	16
產品分佈, 重量%					
乾氣	1.40	1.39	1.38	1.39	1.37
液化氣	17.15	16.92	16.53	16.44	16.98
焦炭	4.52	4.75	5.35	5.16	5.33
汽油	50.80	49.98	49.70	45.62	48.29
柴油	17.85	18.76	18.64	19.97	18.73
重油	8.28	8.20	8.40	11.42	9.30
轉化率, 重量%	73.87	73.04	72.96	68.61	71.97
總液收, 重量%	85.80	85.66	84.87	82.03	84.00
焦炭選擇性	6.12	6.50	7.33	7.52	7.41

實施例 B.3.1.3

【0187】 按照實施例 B.1.1.1 的方法製備 ZrY(2)沸石，其中硝酸鋯(以 ZrO₂ 計)與 Y 沸石的重量比為 0.02:1。

【0188】 將 323g 擬薄水鋁石和 1343g 去離子水混合，攪拌 15 分鐘後，得到擬薄水鋁石漿液，用稀鹽酸(濃度為 15 重

量%)調節漿液的 pH 值為 3.5，於室溫下老化 6 小時；在老化後的漿液中，加入 421g 高嶺土和 465g 鋁溶膠，攪拌 60 分鐘；然後向上述漿液中加入 380g (乾基)上述改性 ZrY(2)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後得到催化劑漿液，將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 550°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C17。XRF 測得催化劑 C17 的 ZrO_2 含量為 0.75 重量%。

實施例 B.3.1.4

【0189】 將 421g 高嶺土、465g 鋁溶膠與 732g 去離子加入到打漿罐中打漿，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌 60 分鐘後，加入 380g(乾基)上述改性 ZrY(6)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘，得到催化劑漿液，然後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 550°C 焙燒 1 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C18。XRF 測得催化劑 C18 的 ZrO_2 含量為 2.18 重量%。

實施例 B.3.1.5

【0190】 將 421g 高嶺土、558g 鋁溶膠與 800g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1500g 酸化擬薄水鋁石，攪拌 60 分鐘後，加入 380g (乾基)改性 ZrY(10)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 650°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C19。XRF 測得催化劑 C19 的 ZrO_2 含量為 3.52 重量%。

實施例 B.3.1.6

【0191】 參考實施例 B.2.1.5 的方法製備鈦改性 Y 沸石，記為 TiY(8)，其中，步驟(3)中浸漬時四氯化鈦(以 TiO_2 計)與沸石的重量比為 0.08:1。

將 421g 高嶺土與 380g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌 30 分鐘後，加入 380g (乾基)上述改性 TiY(8)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘，繼續向所得漿液中加入 465g 鋁溶膠攪拌 30 分鐘，最後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 700°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C20。XRF 測得催化劑 C20 的 TiO_2 含量為 3.02 重量%。

實施例 B.3.1.7

【0192】 參考實施例 B.2.1.5 的方法製備鈦改性 Y 沸石，記為 TiY(4)，其中，步驟(3)中浸漬時四氯化鈦(以 TiO_2 計)與沸石的重量比為 0.04:1。

【0193】 將 323g 擬薄水鋁石和 1478g 去離子水混合，攪拌 30 分鐘後得到擬薄水鋁石漿液，用適量的稀鹽酸調節整個漿液的 pH 值為 3.8，於 60°C 下老化 2 小時；在老化後的漿液中，加入 421g 高嶺土和 465g 鋁溶膠，繼續攪拌 60 分鐘；然後向上述漿液中加入 380g (乾基)上述改性 TiY(4)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 600°C 焙燒 3 小時，得到本發明提供的裂解催化

劑 C21。XRF 測得催化劑 C21 的 TiO_2 含量為 1.48 重%。

實施例 B.3.1.8

【0194】 參考實施例 B.2.1.5 的方法製備鈹改性 Y 沸石，記為 HfY(6)，其中，步驟(3)中浸漬時硝酸鈹(以 HfO_2 計)與沸石的重量比為 0.06:1。

【0195】 將 421g 高嶺土與 380g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，攪拌 30 分鐘後，加入 380g(乾基)上述改性 HfY(6)沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘，向所得漿液中加入 465g 鋁溶膠攪拌 30 分鐘，最後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 700°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C22。XRF 測得催化劑 C22 的 HfO_2 含量為 2.11 重%。

實施例 B.3.1.9

【0196】 將 421g 高嶺土與 380g 去離子水混合打漿 60 分鐘，然後加入 1667g 酸化擬薄水鋁石，繼續攪拌 30 分鐘後，加入 380g(乾基)上述改性 Ti-Zr-Y 沸石與 800g 去離子水打漿形成的漿液，攪拌 60 分鐘，繼續向所得漿液中加入 465g 鋁溶膠攪拌 30 分鐘，最後將得到的漿液噴霧乾燥成型，於 700°C 焙燒 2 小時，得到本發明提供的裂解催化劑 C23。XRF 測得催化劑 C23 的 TiO_2 含量為 1.50 重%， ZrO_2 含量為 1.48 重%。

實施例 B.3.1.10 至實施例 B.3.1.12

【0197】 按照實施例 B.3.1.3 的方法製備裂解催化劑，不同的是分別以等量 ZrY(1)、ZrY(1)-1、ZrY(1)-2 代替其中的 ZrY(2)沸石，得到催化劑 C24、C25、C26。

實施例 B.3.2.4

【0198】 按照實施例 B.3.1.4 的方法製備催化劑，不同的是：用等量的 Zr(W)Y 沸石代替 ZrY(6)沸石。最後得到 DC14 催化劑。XRF 測得催化劑 DC14 的 ZrO₂ 含量為 2.19 重量%。

實施例 B.3.2.5

【0199】 取 500g NaY 沸石(乾基)用 6000 克去離子水打漿後，加入 200g 氯化銨，調節漿液的 pH 值為 3.8，升溫到 80℃ 交換 2 小時，過濾並用水淋洗，重複上述過程三次，然後將濾餅在 600℃、100%水蒸汽下焙燒 2 小時。將焙燒後的 Y 沸石繼續用 6000 克去離子水打漿，加入 150g 氯化銨和 95.1g 四氯化鈦，升溫到 80℃ 交換 3 小時，然後過濾、洗滌，將濾餅在 600℃、100%水蒸汽下焙燒 2 小時，最後得到 Ti(J)Y 沸石。

按照實施例 B.3.1.6 的方法，不同的是：用等量的 Ti(J)Y 沸石代替 TiY(8)沸石。最後得到 DC15 催化劑。XRF 測得催化劑 DC15 的 TiO₂ 含量為 1.72 重量%。

實施例 B.3.2.6

【0200】 取 200g NaY 沸石，用 2000g 去離子水打漿後，

加入 270g/l RECl_3 溶液 45 毫升，用稀鹽酸調節 $\text{pH}=3.8$ ，升溫到 80°C 交換 1 小時，過濾洗滌後將濾餅在 500°C 焙燒 3 小時。然後將所得 Y 沸石用 2000g 去離子水打漿後，加入 45g 硫酸銨，用稀鹽酸調節 $\text{pH}=4.0$ ，升溫到 80°C 交換 1 小時，然後過濾、洗滌，將濾餅於 600°C 、100% 水蒸汽中焙燒 3 小時。最後得到稀土改性的 $\text{RE}(8)\text{Y}$ 沸石。

【0201】 按照沸石(以乾基計)：高嶺土(以乾基計)：擬薄水鋁石(以 Al_2O_3 計)：鋁溶膠(以 Al_2O_3 計)為 38：34：20：8 的比例，將高嶺土和脫陽離子水打漿均勻後加入鋁溶膠，在不斷攪拌下分別加入擬薄水鋁石，攪拌約 30 分鐘後，將含沸石的漿液加入到膠體中，再混合均勻後，噴霧乾燥成型，得到催化劑，記為 DC16。

【0202】 將催化劑 C17-C26、DC14-DC16 分別於 800°C ，100% 水蒸汽老化 17 小時後的催化劑，在小型固定流化床裝置 ACE 上評價，原料油武混三，原料油性質見表 B7，反應溫度為 500°C ，劑油重量比為 5。評價結果見表 B8。

其中，轉化率 = 汽油收率 + 液化氣收率 + 乾氣收率 + 焦炭收率

焦炭選擇性 = 焦炭產率 / 轉化率

表 B7 原料油性質

原料油名稱	武混三
密度(20°C), g/cm ³	0.9044
折光(20°C)	1.5217
粘度(100°C), mm ² /s	9.96
凝固點, °C	40
苯胺點, °C	95.8
C, 重量%	85.98
H, 重量%	12.86
S, 重量%	0.55
N, 重量%	0.18
殘炭, 重量%	3.0
餾程, °C	
初餾點	243
5%	294
10%	316
30%	395
50%	429
70%	473
90%	-

表 B8 評價結果

實施例	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
催化劑編號	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
改性 Y 沸石編號	ZrY(2)	ZrY(6)	ZrY(10)	TiY(8)	TiY(4)	HfY(6)	Ti-Zr-Y
反應溫度, °C	500	500	500	500	500	500	500
劑油比(重量比)	5	5	5	5	5	5	5
重量空速, h ⁻¹	16	16	16	16	16	16	16
產品分佈, 重量%							
乾氣	1.25	1.12	1.29	1.22	1.10	1.18	1.20
液化氣	12.04	13.05	11.53	12.09	12.41	12.48	12.35
焦炭	5.09	4.26	4.95	4.96	5.01	4.85	4.99
汽油	53.99	54.61	54.59	54.44	54.07	53.95	54.11
柴油	21.41	20.98	21.58	21.34	21.84	21.69	21.36
重油	6.22	5.98	6.06	5.95	5.57	5.85	5.99
合計	100	100	100	100	100	100	100
轉化率, 重量%	72.37	73.04	72.36	72.71	72.59	72.46	72.65
焦炭/轉化率	0.07033	0.05832	0.06841	0.06822	0.06902	0.06693	0.06869

表 B8 評價結果(續)

實施例	B.3.1.10	B.3.1.11	B.3.1.12	B.3.2.4	B.3.2.5	B.3.2.6
催化劑編號	C24	C25	C26	DC14	DC15	DC16
改性 Y 沸 石編號	ZrY(1)	ZrY(1)-1	ZrY(1)- 2	Zr(W)Y	Ti(J)Y	RE(8)Y
反應溫度, °C	500	500	500	500	500	500
劑油比(重量比)	5	5	5	5	5	5
重量空速, h ⁻¹	16	16	16	16	16	16
產品分佈, 重量%						
乾氣	1.21	1.22	1.23	1.32	1.18	1.10
液化氣	11.81	11.79	11.89	11.78	12.03	11.66
焦炭	4.62	4.52	4.71	5.88	5.25	5.45
汽油	54.15	54.21	54.48	50.57	50.30	53.08
柴油	21.88	21.91	21.28	22.01	22.12	21.46
重油	6.33	6.35	6.41	8.44	9.12	7.25
合計	100	100	100	100	100	100
轉化率, 重量%	71.79	71.74	72.31	69.55	68.76	71.29
焦炭/轉化率	0.06435	0.06301	0.06514	0.08454	0.07635	0.0764

發明摘要

I683699

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

一種金屬改性Y沸石、其製備方法和應用

【中文】

本發明涉及一種金屬改性 Y 沸石、其製備方法和應用。本發明的金屬改性 Y 沸石的特徵在於：沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2；和/或晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 (0.1-0.8):1

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

圖式

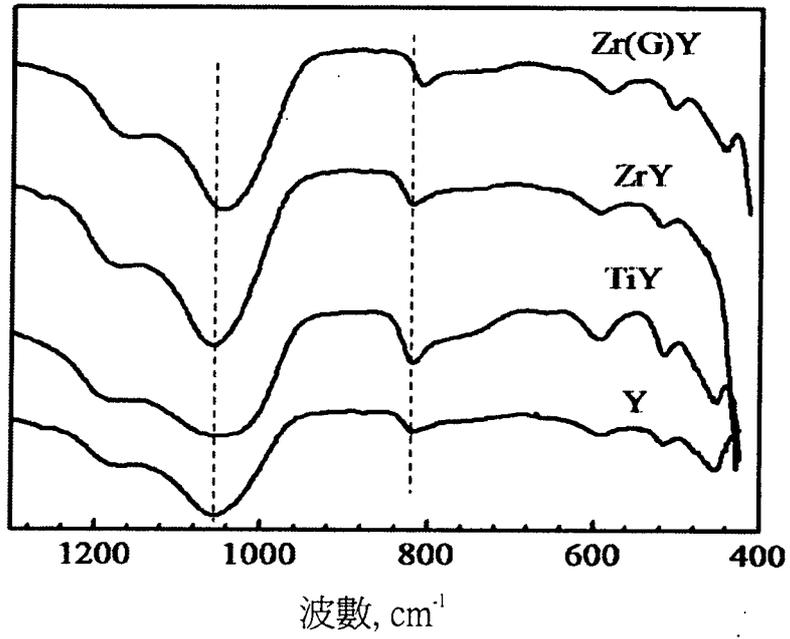


圖 1

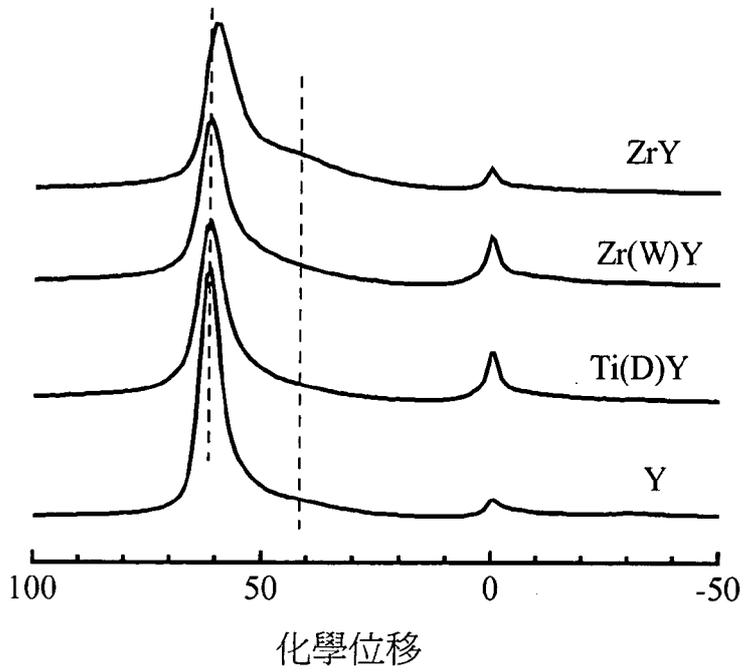


圖 2

(2019年8月修正)

申請專利範圍

1. 一種金屬改性 Y 沸石，其特徵在於，以所述金屬改性 Y 沸石的重量百分比為基準，所述金屬改性 Y 沸石含有 1 重%-15 重%的 IVB 族金屬氧化物，所述金屬改性 Y 沸石晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 0.1-0.8，並且所述金屬改性 Y 沸石沒有骨架鈦且沒有骨架鉛。
2. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石晶格結構中扭曲四配位元骨架鋁與四配位骨架鋁的比例為 0.2-0.8。
3. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石，比表面積為 600-850 m²/g，晶胞參數 2.448-2.458 nm，結晶度不低於 60%，SiO₂/Al₂O₃ 摩爾比任選地為 5-50，孔徑為 6-20 nm 的二級孔占總二級孔的(2~100 nm)比例為 30-50%。
4. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石，比表面積為 600-850 m²/g，晶胞參數 2.448-2.458 nm，結晶度不低於 60%，SiO₂/Al₂O₃ 摩爾比任選地為 5-50，孔徑為 6-20 nm 的二級孔占總二級孔的 (2~100 nm) 比例為 50%-65%。
5. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石，比表面積為 600-750 m²/g，晶胞參數 2.450-2.455 nm，

(2019年8月修正)

結晶度不低於 60%， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩爾比任選地為 5-50，孔徑為 6-20 nm 的二級孔占總二級孔的(2~100 nm)比例為 30-50%。

6. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石，比表面積為 $600-750 \text{ m}^2/\text{g}$ ，晶胞參數 2.450-2.455 nm，結晶度不低於 60%， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩爾比任選地為 5-50，孔徑為 6-20 nm 的二級孔占總二級孔的(2~100 nm)比例為 50%-65%。

7. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述改性金屬是鈦、鋯或鈦及鋯的組合，其中相對於未改性的 Y 沸石，在所述的金屬改性 Y 沸石的紅外圖譜中的反對稱伸縮振動頻率($1050-1150 \text{ cm}^{-1}$)和對稱伸縮振動頻率($750-820 \text{ cm}^{-1}$)沒有向低頻方向發生紅移。

8. 如請求項 1 或 7 所述的金屬改性 Y 沸石，其中該金屬改性 Y 沸石的無水化學組成以氧化物的品質計為 $(0-2) \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1-15) \text{ MO}_2 \cdot (10-25) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (65-75) \text{ SiO}_2$ 或 $(0.1-1.2) \text{ Na}_2\text{O} \cdot (1-10) \text{ MO}_2 \cdot (20-24) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (67-74) \text{ SiO}_2$ ，其中 M 為 IVB 族金屬，選自鈦、鋯、鈦、釷中的一種或多種。

9. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述 IVB 族金屬是鈦、鋯或鈦及鋯的組合。

(2019年8月修正)

10. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述金屬改性 Y 沸石中含有以氧化物計 1-15 重量%的 IVB 族金屬，沸石表面 IVB 族金屬含量與沸石內部 IVB 族金屬含量的比值不高於 0.2。

11. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中，以氧化物計，所述 IVB 族金屬的含量為 1-10 重量%。

12. 如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石，其中所述 IVB 族金屬包括鈦、鋯或鈦及鋯的組合。

13. 一種製備如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石的方法，包括以下步驟：

(1) 使 Y 沸石和酸溶液接觸和/或 EDTA 水溶液接觸；所述的酸為有機酸、無機酸或有機酸及無機酸的組合；

(2) 將步驟 (1) 所得產物於 400°C 以下脫水，使沸石中的水含量不高於 5 重量%；

(3) 使步驟 (2) 得到的沸石在有機溶劑中浸漬金屬；

(4) 將步驟 (3) 得到的浸漬金屬的 Y 沸石與有機溶劑按照固液比 1:5-50 的重量比加入反應器中，充入惰性氣體，在壓力 0-2.0 MPa、室溫-200°C 下保持 1 小時以上；

(5) 將經過步驟 (4) 處理的沸石焙燒；所述焙燒在惰性氣體氣氛中進行，焙燒溫度為 300-700°C，焙燒時間為 0.5-5 小時。

(2019年8月修正)

14. 如請求項 13 所述的方法，其中在步驟（4）中，將步驟（3）得到的浸漬金屬的 Y 沸石與有機溶劑按照固液比 1:5-50 的重量比加入反應器中，充入惰性氣體，在壓力 0.1-2 MPa、室溫-200°C 下保持 1 小時以上；且進行過濾，及乾燥。
15. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟（1）所述的 Y 沸石為 NaY、NaHY、NaNH₄Y、NH₄Y、HY、USY、DASY 沸石、一交換一焙燒 Y 沸石、二交換二焙燒 Y 沸石、二交換一焙燒 Y 沸石中的一種或多種。
16. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟（1）中所述的使 Y 沸石和酸溶液接觸為按照固液比 1:5-1:20 的重量比使 Y 沸石和酸溶液在室溫-100°C 下接觸 0.5 小時以上，然後過濾、洗滌；所述酸溶液中酸的濃度以 H⁺計為 0.1-1 mol/L。
17. 如請求項 16 所述的方法，其中所述接觸時間為 0.5-3 小時；所述酸為無機酸、有機酸或無機酸及有機酸的組合；所述無機酸為鹽酸、硫酸和硝酸中的一種或多種；所述有機酸為甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸中的一種或幾種。
18. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟（2）中所述的脫水，為將步驟（1）得到的沸石於 200-400°C 焙燒，焙燒時間為 2-10 小時。

(2019年8月修正)

19. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟（3）中所述的在有機溶劑浸漬金屬包括：將溶有 IVB 族金屬化合物的有機溶劑與步驟(2)得到的沸石混合，保持至少 0.5 小時，其中 Y 沸石與有機溶劑的固液比為 1:(0.5-5) 重量比。
20. 如請求項 19 所述的方法，其中步驟（3）所述保持在靜置或攪拌下進行，保持時間為 0.5-12 小時。
21. 如請求項 19 所述的方法，其中步驟（3）所述 Y 沸石與有機溶劑的固液比為 1:1-2 重量比。
22. 如請求項 19 所述的方法，其中所述 IVB 族金屬化合物為鈦的化合物、鋯的化合物或鈦的化合物及鋯的化合物的組合；所述鈦的化合物為硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸銨中的一種或多種，所述鋯的化合物為四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。
23. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟（4）所述保持時間為 1-48 小時。
24. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟(4)中，所述壓力為 0.5-1.5 MPa，所述溫度為室溫-150℃，時間為 4-24 小時，沸

(2019年8月修正)

石與有機溶劑的液固比為 5-30。

25. 如請求項 13 所述的方法，其中步驟 (5) 中，焙燒溫度為 450-650°C，焙燒時間為 1-4 小時。

26. 如請求項 13 所述的方法，其中所述有機溶劑的水含量不超過 5 重量%。

27. 如請求項 26 所述的方法，其中所述有機溶劑的水含量不超過 3 重量%；所述 Y 沸石的水含量不超過 3 重量%。

28. 如請求項 13-27 中任一項所述的方法，其中所述有機溶劑為烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、鹵代烷烴中的一種或者多種。

29. 如請求項 28 所述的方法，其中所述有機溶劑的標準沸點為 40-100°C。

30. 如請求項 28 所述的方法，其中所述有機溶劑為正己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。

31. 一種製備如請求項 1 所述的金屬改性 Y 沸石的方法，包括以下步驟：

(2019年8月修正)

- (1) 將 Y 沸石原料進行脫水處理，使其水的品質含量不高於 5%；
- (2) 將步驟 (1) 得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸；
- (3) 將步驟 (2) 得到的 Y 沸石於 300-700°C 焙燒；
- (4) 將步驟 (3) 所得 Y 沸石與酸的水溶液接觸，然後在 400-800°C 焙燒，得到含 IVB 族金屬的金屬改性 Y 沸石；酸的濃度以 H⁺計為 0.1-2.0mol/L。

32. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟 (2) 中將步驟 (1) 得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸，且進行過濾，及乾燥。

33. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟 (2) 中 IVB 族金屬的化合物、Y 沸石和有機溶劑混合的重量比為 0.01-0.15:1:1-50；所述 IVB 族金屬的化合物、Y 沸石和有機溶劑的重量比例中 IVB 族金屬的化合物以氧化物計，Y 沸石以乾基計。

34. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟 (2) 中以氧化物計的所述 IVB 族金屬的化合物:以乾基計的 Y 沸石:有機溶劑的重量比為 0.01-0.1:1:5-30。

35. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟 (2) 中，所述的接

(2019年8月修正)

觸包括：將 IVB 族金屬的化合物、有機溶劑以及 Y 沸石混合，在室溫至 100°C 下接觸至少 0.5 小時。

36. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟（2）進行一次。

37. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟（2）進行多次。

38. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟（3）中所述的焙燒的溫度為 350-650°C，焙燒時間為 2-4 小時，焙燒氣氛為乾燥空氣、惰性氣體或乾燥空氣及惰性氣體的組合。

39. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟（4）所述將步驟（3）所得 Y 沸石與酸的水溶液接觸的接觸條件為：步驟（3）所得 Y 沸石和酸的水溶液的品質比（固液比）為 1：5-20，接觸溫度為室溫-100°C，接觸時間至少 0.5 小時；以 H⁺計，所述酸的水溶液中酸的濃度為 0.1-2mol/L。

40. 如請求項 31 所述的方法，其中所述酸的水溶液中以 H⁺計的酸濃度為 0.5-2 mol/L。

41. 如請求項 31 所述的方法，其中所述有機溶劑為烷烴、芳香烴、醇、酮、醚、酯、鹵代烷烴如氯代烷烴中的一種或者多種。

(2019年8月修正)

42. 如請求項 31 所述的方法，其中所述有機溶劑選自正己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一種或多種。
43. 如請求項 31 所述的方法，其中所述有機溶劑的標準沸點為 40-100°C。
44. 如請求項 31-43 中任一項所述的方法，其中所述有機溶劑的水含量不超過 5 重量%。
45. 如請求項 31 所述的方法，其中所述有機溶劑的水含量不超過 1 重量%。
46. 如請求項 31-43 中任一項所述的方法，其中步驟 (2) 中所述將步驟 (1) 得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸的溫度為使所述有機溶劑為液態的溫度。
47. 如請求項 44 所述的方法，其中步驟 (2) 中所述將步驟 (1) 得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸的溫度為使所述有機溶劑為液態的溫度。
48. 如請求項 45 所述的方法，其中步驟 (2) 中所述將步驟

(2019年8月修正)

(1)得到的脫水處理後的 Y 沸石與 IVB 族金屬的化合物和有機溶劑的混合物接觸的溫度為使所述有機溶劑為液態的溫度。

49. 如請求項 31 所述的方法，其中所述的 IVB 族金屬的化合物包括含鈦的化合物、含鋯的化合物或鈦的化合物及含鋯的化合物的組合。

50. 如請求項 49 所述的方法，其中所述含鈦的化合物為硫酸鈦、硫酸氧鈦、四氯化鈦、三氯化鈦、鈦酸四丁酯、氟鈦酸銨中的一種或多種，所述含鋯的化合物為四氯化鋯、硫酸鋯、硝酸鋯、氧氯化鋯、醋酸鋯、異丙醇鋯中的一種或多種。

51. 如請求項 31 所述的方法，其中所述步驟 (1) 所述的 Y 沸石原料為 NaY 沸石、NaHY 沸石、NaNH₄Y 沸石、NH₄Y 沸石或 HY 沸石中的一種或多種。

52. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟 (1) 中 Y 沸石原料脫水後的水含量不超過 1 重量%。

53. 如請求項 31 所述的方法，其中步驟(4)中焙燒在 1-100% 水蒸氣氣氛下進行。

54. 一種含金屬改性 Y 沸石的催化裂解催化劑，以催化劑總

(2019年8月修正)

重量為基準，含有 10-60 重%金屬改性 Y 沸石、10-60 重%的粘土和 5-50 重%的粘結劑，所述金屬改性 Y 沸石為請求項 1-12 中任一項所述的金屬改性 Y 沸石。

55. 如請求項 54 所述的催化裂解催化劑，其中所述催化裂解催化劑含有 20-55 重量%IVB 族金屬改性 Y 沸石，15-60 重%的粘土和 10-40 重量%的粘結劑。

56. 如請求項 54 所述的催化劑，其中所述的催化劑還含有其它催化裂解催化劑常用的分子篩，所述的其它分子篩為 Y 型分子篩、MFI 結構分子篩、或 SAPO 分子篩。

57. 如請求項 54 所述的催化劑，其中所述其它催化裂解催化劑常用的分子篩的含量為不超過 40 重量%。

58. 如請求項 54 所述的催化劑，其中所述其它催化裂解催化劑常用的分子篩的含量為 1-35 重量%。

59. 一種催化裂解催化劑的製備方法，包括製備金屬改性 Y 沸石，將所述的金屬改性 Y 沸石與粘土、粘結劑混合打漿、噴霧乾燥的步驟，其中所述的金屬改性 Y 沸石按照請求項 13-53 中任一項所述的方法製備。

60. 如請求項 59 所述的方法，其中所述粘土選自高嶺土、



(2019年8月修正)

多水高嶺土、累托土、矽藻土、蒙脫土、膨潤土、海泡石中的一種或者幾種的混合物；所述粘結劑為水合氧化鋁、鋁溶膠、擬薄水鋁石、薄水鋁石、三水合氧化鋁、無定形氫氧化鋁中的一種或幾種。