

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年2月9日 (09.02.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/020847 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/08 (2006.01) *C10G 11/05* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/093184
- (22) 国际申请日: 2016年8月4日 (04.08.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510475250.5 2015年8月5日 (05.08.2015) CN
201510475251.X 2015年8月5日 (05.08.2015) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 高雄厚 (GAO, Xionghou); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 孙书红 (SUN, Shuhong); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 郑云锋 (ZHENG, Yunfeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 黄校亮 (HUANG, Xiaoliang); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 蔺爱国 (LIN, Aiguo); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 李晓艳 (LI, Xiaoyan); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 王林 (WANG, Lin); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 曹庚振 (CAO, Gengzhen); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 刘从华 (LIU, Conghua); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 潘志爽 (PAN, Zhishuang); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 丁伟 (DING, Wei); 中

国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 王亚红 (WANG, Yahong); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 王栋 (WANG, Dong); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 滕秋霞 (TENG, Qiuxia); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 张海涛 (ZHANG, Haitao); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100033 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR MODIFIED MOLECULAR SIEVE AND MODIFIED MOLECULAR SIEVE-CONTAINING CATALYTIC CRACKING CATALYST

(54) 发明名称: 一种改性分子筛的制备方法及其含改性分子筛的催化裂化催化剂

(57) Abstract: A preparation method for modified molecular sieve and a modified molecular sieve-containing catalytic cracking catalyst. The preparation method comprises: mixing molecular sieve slurry, a compound solution containing ions of group IIIB metals of the periodic table of elements, organic complexing agent and/or dispersing agent and precipitating agent to obtain mixed slurry containing molecular sieve and precipitates of group IIIB elements in the periodic table of elements; and drying, and roasting or not roasting to obtain molecular sieve modified by the group IIIB elements. A weight ratio of group IIIB elements calculated based on oxides to molecular sieve dry basis is equal to (0.3-10): 100, a molar ratio of organic complexing agent to ions of group IIIB metals is equal to (0.3-10): 1, and a molar ratio of dispersing agent to the ions of group IIIB metals is equal to (0.2-16): 1. Also related to is the catalytic cracking catalyst containing the modified molecular sieve prepared according to the method. The molecular sieve prepared by the method or the catalytic cracking catalyst containing same has good activity stability and heavy metal pollution resistance.

(57) 摘要: 一种改性分子筛的制备方法及其含改性分子筛的催化裂化催化剂。制备方法包括将分子筛浆液、含元素周期表III B族金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂混合, 得到含有元素周期表中III B族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液, 干燥, 经过或不经焙烧, 得到经过III B族元素改性的分子筛。以氧化物计的III B族元素与分子筛干基的重量比为0.3~10:100, 有机络合剂与III B族金属离子的摩尔比比值为0.3~10:1, 分散剂与III B族金属离子的摩尔比为0.2~16:1。还涉及含根据所述方法制备的改性分子筛的催化裂化催化剂。上述方法制备的分子筛或含其的催化裂化催化剂具有优良的活性稳定性和抗重金属污染性能。

WO 2017/020847 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种改性分子筛的制备方法及其含改性分子筛的催化裂化催化剂

本案要求 2015 年 08 月 05 日提交的中国申请号为：201510475251.X，发明名称为：一种改性分子筛的制备方法，及 2015 年 08 月 05 日提交的中国申请号为：201510475250.5，发明名称为：一种含改性分子筛的催化裂化催化剂及其制备方法的优先权，其所记载的全部内容并入本文。

技术领域

本发明涉及一种分子筛的制备方法及其催化裂化催化剂，特别涉及一种改性分子筛的制备方法及其含改性分子筛的催化裂化催化剂。

背景技术

原油重质化、劣质化程度日益加剧，高效加工重油、掺炼渣油成为炼油企业提高加工能力、获取更高利润的迫切需求。催化裂化是重油加工最重要的工艺，由于其重油转化效率高、产品质量好、非临氢及操作压力低等显著优势，使其在炼厂加工重油工艺中占有举足轻重的地位，是炼油厂利润的主要来源。据统计，目前全世界催化裂化装置共有 420 套左右，单套催化裂化装置规模最大已达 1000 万吨/年，总加工能力约 7.37 亿吨，居二次加工的首位。

由于重油和渣油中含有胶质、沥青质等容易产生焦炭的大分子化合物，而且含有重金属镍、钒等，导致催化裂化平衡催化剂上镍钒含量在 10000 $\mu\text{g/g}$ 已比较常见，而高达 15000 $\mu\text{g/g}$ 的重度污染也不罕见，钒在催化裂化高温水热环境下严重破坏催化剂中的活性组分分子筛的结构，造成催化剂活性降低，使催化裂化产品分布变差。因此，需要开发具有优良的活性、水热稳定性和抗重金属污染的分子筛，以满足重油、渣油裂化对催化剂性能的严格要求。

为了提高分子筛的活性和稳定性，现有技术中一般采用稀土或磷对分子筛进行改性处理，如 CN1169717C 公开了一种 Y 沸石用稀土离子进行改性的方法和产品，该方法用 NaY 分子筛为原料，先经铵交换，然后进行水热处理，再用含 H^+ 、 NH_4^+ 和 RE^{3+} 的溶液处理后，经洗涤、干燥、焙烧，得到改性分子筛产品。CN1111136 C 公开了一种含磷和稀土的 Y 型分子筛的制备方法，其是将 NaY 分子筛先用铵离子和稀土离子交换，进行焙烧，再与磷化合物反应结合上 1~10 重量%的 P_2O_5 ，再进行焙烧得到。CN1209288 C 公开了一种含磷和稀土的八面沸石的制备方法，其是将八面沸石先用铵化合物和磷化合物进行一次交换反应后，然后在交换浆液中引入稀土溶液进一步反应，经过滤、洗涤，再进行焙烧得到。含该沸石的催化剂活性稳定性好，汽油收率高，焦炭产率低，重油裂化能力和抗重金属污染能力强。CN1026225 C 公开了一种稀土 Y 分子筛的制备方法，其是将 NaY 分子筛与稀土离子在水溶液中进行离子交换后，过滤，滤饼在流动的水蒸汽中进行焙烧得到。CN1069553 C 公开了一种制备稀土 Y 型分子筛的方法，其是将 NaY 分子筛与稀土离子进行离子交换后，过滤，滤饼再进行焙烧，焙烧后的产物的 1~40% 循环返回下一批稀土交换浆液中继续上面所述的操作，其余作为 REY 分子筛产品用于制备催化剂，如此连续进行，得到稀土 Y 型分子筛。CN103058217 A 公开了一种含稀土的 Y 分

子筛的制备方法,该方法用 NaY 分子筛为原料,先经铵交换,然后进行水热处理,再用含 H^+ 、 NH_4^+ 、 RE^{3+} 和有机溶剂的混合溶液处理后,母液分离、滤饼焙烧,得到改性分子筛产品。CN1159101 C 公开了一种含稀土超稳 Y 沸石的制备方法,该方法将氧化钠含量为 3~5 重量%的超稳 Y 沸石与一种稀土化合物溶液混合,制成一种浆液,将得到的浆液在剪应力至少 10 公斤/厘米²的条件下研磨至少 1 分钟,得到改性分子筛产品。该方法制备的沸石具有高的水热稳定性、抗钠及抗重金属污染的能力。

CN99105792.9 公开了一种含稀土的分子筛及其制备方法,其制备方法包括在 25~120℃,将一种以氧化物计含稀土 0.1~40 重%的稀土型分子筛与一种含(I)中的至少一种物质和(II)中的至少一种物质的溶液接触至少 0.1 小时;(I)包括无机酸、无机碱、有机酸或能与铝形成络合物的试剂,(II)包括可溶性铵盐、有机酸盐及胺、醇、醛、酮;所述溶液的 pH 值为 3~12。该方法分子筛上首先负载了稀土,之后才与含(I)中的至少一种物质和(II)中的至少一种物质处理,其目的是为了得到骨架稀土分子筛,其稀土存在于分子筛的骨架上,取代了分子筛骨架上的部分阳离子。

CN100497175C 公开了一种提高超稳 Y 型沸石稀土含量的方法,该方法包括:将超稳 Y 型沸石和浓度为 0.01~2N 的酸溶液以液固比 4~20 的比例在 20~100℃的温度范围下充分混合,处理 10~300 分钟后洗涤、过滤,再加入稀土盐溶液进行稀土离子交换,交换后洗涤、过滤、干燥,得到孔道通畅、稀土含量显著提高的稀土超稳 Y 型沸石。该方法首先采用酸溶液清理 Y 型沸石孔道,过滤后,沸石分子筛进行稀土交换,其目的是为了提

高分子筛中的稀土含量,其稀土存在于分子筛的骨架上,取代了分子筛骨架上的部分阳离子。CN02103909.7 公开了一种用于重油催化裂化的、含抗钒组分

的新型稀土超稳 Y 分子筛制备方法,其是以 NaY 型分子筛为原料,化学脱铝络合剂中含有草酸或草酸盐及其混合物,同时在化学脱铝反应后期引入稀土离子,形成稀土沉淀,再经过水热处理,即可实现超稳化及引入稀土离子和独立相氧化稀土的目的。该方法首先采用化学脱铝络合剂(草酸和/或草酸盐)处理分子筛,使分子筛脱铝,然后采用稀土与络合剂形成包含草酸稀土的稀土沉淀物,该方法中,化学脱铝络合剂(草酸和/或草酸盐)能够与分子筛中的铝络合,但不能与稀土络合,且该方法所形成的稀土沉淀物颗粒大,在分子筛中的分布不够均匀,因此抗重金属效果相对差。

CN101088613B 公开了一种 REY 分子筛的制备方法,将 NaY 分子筛与含稀土离子的水溶液接触交换,与外加沉淀剂接触使部分稀土沉淀在分子筛上,再进行水热处理,最后与铵盐水溶液接触,其中的沉淀剂为可溶碳酸盐水溶液或碱性水溶液。该制备方法的实质是通过稀土交换和铵盐交换去除 NaY 分子筛中的 Na^+ 含量,同时引入稀土离子;该方法先将分子筛进行稀土交换,之后采用外加沉淀剂使部分稀土沉淀在分子筛上,之后分子筛过滤、洗涤,滤饼再进行水热处理,铵交换。在制备过程中,稀土主要以离子交换的形式负载到分子筛上,部分没有交换到分子筛上的稀土与沉淀剂作用沉淀下来,采用这种沉淀法制备的含稀土的 Y 型分子筛,虽然形成了稀土的沉淀物,含有独立相的稀土,但稀土沉淀物的颗粒较大,不利于均匀分散在

分子筛表面,也不利于与重金属有效接触、及时捕集重金属,因此其抗重金属污染的能力不足。同时,由于其原料为 NaY,稀土交换后的过滤、洗涤、水热处理、铵交换降钠过程也会导致稀土的利用率大大降低。

催化裂化过程中,原料油中的重金属镍、钒等不断沉积在催化剂上,其中,沉积在催化剂上的钒在再生器的有氧、高温和水汽环境下,形成钒酸,破坏催化剂中的活性组分—分子筛的结构,造成分子筛晶体结构的崩塌和分子筛的失活。沉积在催化剂上的重金属镍,会作为脱氢活性中心参与反应过程,使催化裂化反应选择性变差、产生更多的焦炭和干气。因此,需要将镍、钒等及时捕获、钝化,使之转化为稳定的、惰性的化合物,从而达到提高分子筛的抗重金属污染的目的。已经发现,稀土离子与分子筛的钠等阳离子发生离子交换,迁移进入分子筛,能够提高分子筛活性和稳定性,但离子交换后的稀土一旦与钒接触,容易脱离分子筛的骨架结构,形成钒酸稀土,反而使分子筛的结构稳定性变差;而以独立相形式存在的稀土,由于存在位置和存在状态的不同,可用于催化裂化反应过程中捕集重金属,起到抗重金属的作用。因此上述采用稀土离子交换制备的稀土分子筛,不含独立相的稀土,因此其抗重金属污染的能力不足。

采用沉淀法制备的含稀土的 Y 型分子筛,即使形成了稀土的沉淀物,含有独立相的稀土,但稀土沉淀物的颗粒较大,不利于均匀分散在分子筛表面,也不利于与重金属有效接触、及时捕集重金属。因此,为了满足分子筛或分子筛催化剂对活性稳定性和抗重金属污染能力的要求,尽管有了近来的分子筛或分子筛催化剂及其制备技术,但仍需要具有优良的活性稳定性和抗重金属污染的分子筛或催化剂及其制备新技术。

发明内容

本发明主要目的之一在于提供一种改性分子筛的制备方法,该方法通过选用沉淀剂、有机络合剂和/或分散剂中的一种或几种,来控制元素周期表中 IIIB 元素沉淀物的颗粒度,将元素周期表中 IIIB 元素沉积在分子筛上,从而使所制备的分子筛具有优良的活性稳定性和抗重金属污染性能。

本发明的再一目的在于提供由所述改性分子筛的制备方法制备得到的改性分子筛。

本发明的另一目的在于提供一种含有所述改性分子筛的催化裂化催化剂,该催化剂具有良好抗重金属污染性能,同时具备较好的活性和稳定性。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法,其中,该制备方法包括:将分子筛浆液、含元素周期表 IIIB 族金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂混合,得到含有元素周期表 IIIB 族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液,干燥,经过或不经过焙烧,得到经过 IIIB 族元素改性的分子筛,其中以氧化物计的 IIIB 族元素与分子筛干基的重量比为 0.3~10:100,所述的有机络合剂与 IIIB 族金属离子的摩尔比为 0.3~10:1,所述分散剂与 IIIB 族金属离子的摩尔比为 0.2~16:1。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法,包括:将分子筛浆液、含元素周期表 IIIB 金

属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂混合，温度 5~100℃，优选 5~60℃，更好优选在 5~40℃，搅拌至少 10 分钟，优选 10min~40min，得到含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液，干燥，经过或不经焙烧，得到经过 IIIB 元素改性的分子筛，其中 IIIB 元素以氧化物计与分子筛干基的重量比为 0.3~10:100，优选 0.3~8:100，所述的有机络合剂与 IIIB 金属离子的摩尔比为 0.3~10:1，优选 0.5~6:1，更优选 1.0~4:1，所述分散剂与 IIIB 族金属离子的摩尔比为 0.2~16:1，优选 1~11:1，更优选 2~7:1。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法，所述的分子筛浆液为本领域技术人员所公知，即将分子筛和水混合打浆后的混合物。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法，所述的得到含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液，干燥，干燥之前，可以对混合浆液过滤，加快干燥速度，也可以不过滤。干燥后经过或不经焙烧，得到经过 IIIB 元素改性分子筛。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法，其中所述的 IIIB 元素选自钪、钇、镧系稀土元素中的一种或多种。所述的镧系稀土包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铊、铋、铷、铯、钫、镱、镱、镱、镱中一种或多种，例如可以是各种稀土元素的混合物，或高纯度单种稀土，常用的为富镧稀土、富铈稀土、纯镧或纯铈。含 IIIB 元素的化合物选自可溶于水或酸的 IIIB 元素的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、氢氧化物的化合物中的一种或多种。以氧化物计的 IIIB 元素沉淀物与分子筛干基的重量比为 0.3~10:100。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，所述的沉淀剂是指在化学沉淀反应中，能够与体系中的 IIIB 族金属离子发生化学反应，并且使其生成物在体系中微溶或不溶物质。因此沉淀剂的种类和加入量为本领域技术人员所公知，能够提供或产生氢氧根离子 (OH^-)、碳酸根离子 (CO_3^{2-})、碳酸氢根离子 (HCO_3^-)、磷酸根离子 (PO_4^{3-})、磷酸氢根离子 (HPO_4^{2-})、磷酸二氢根离子 (H_2PO_4^-)、草酸根离子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 的化合物中的一种或多种均可以作为本发明的沉淀剂，其加入量满足沉淀反应中的物质摩尔配比即可。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，其中所述的沉淀剂优选草酸、草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、二氧化碳、氨水、磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、尿素中的一种或几种。所述的氨水加入量视分子筛浆液的 pH 值而定，使分子筛浆液 pH 值保持在 6.5~9.0 范围内；草酸、草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、二氧化碳、磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、尿素的加入量视 IIIB 元素化合物的加入量而定，使上述沉淀剂：IIIB 元素的化合物（氧化物计）的重量比为 0.3~5:1。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，其中所述的有机络合剂选自甲酸、乙酸、己二酸、柠檬酸、酒石酸、苯甲酸、乙二胺四乙酸、水杨酸以及上述酸的盐、以及乙酰丙酮、二乙醇胺、三乙醇胺中的一种或多种，优选柠檬酸、柠檬酸铵、柠檬酸二氢铵、柠檬酸氢二铵、EDTA（乙二胺四乙酸）中的一种或多种。所述的有机络合剂与金属离子的摩尔比为 0.3~10:1。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，其中所述的分散剂为本领域技术人员所公知，是

一种在分子内同时具有亲油性和亲水性两种相反性质的界面活性剂，可均一分散那些难于溶解于液体的固体颗粒，同时也能防止固体颗粒的沉降和凝聚，形成安定悬浮液所需的物质，其主要作用是降低液-液和固-液间的界面张力，表面活性剂也可作为分散剂；且分散剂不会与IIIB族金属离子作用形成沉淀。所述的分散剂选自碳原子数为2~8的一元醇或二元醇、聚乙二醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺及其衍生物、古尔胶中的一种或多种。所述的分散剂与金属离子的摩尔比为0.2~16:1。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，所述的纤维素衍生物典型的为羟甲基纤维素钠、甲基羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素中的一种或多种。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，所述的碳原子数为2~8的一元醇或二元醇为化学领域技术人员所公知，例如：碳原子数为2的一元醇或多元醇为乙醇、乙二醇，碳原子数为3的一元醇或二元醇为异丙醇、正丙醇、1,3-二丙醇、1,2-二丙醇。本发明优选碳原子数为2~5的一元醇或二元醇；更优选乙醇、乙二醇、异丙醇、丁醇、甲基戊醇中的一种或多种。

本发明所公开的改性分子筛的制备方法，所述的分子筛为降钠后的分子筛，即低钠含量的分子筛，优选 Na_2O 质量含量不大于2%。降低分子筛氧化钠含量技术为本领域技术人员所公知，典型的为经铵盐离子交换降钠处理，所述的铵盐选自硫酸铵、硫酸氢铵、硝酸铵、氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的一种或多种，铵盐主要用于交换分子筛上的钠，使经过交换后的分子筛具有酸催化活性。其中所述的分子筛优选自Y型分子筛、 β 分子筛、SAPO分子筛、ZSM分子筛、钛硅分子筛中的一种或几种；其中Y型分子筛，选自USY、REUSY、REHY、HY、 NH_4Y 、REY、含磷Y分子筛。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法，所述的分子筛浆液、含元素周期表IIIB金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂的加入顺序无特别限制，只要在混合浆液的体系中含有分子筛，加入了含元素周期表IIIB金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂即可满足本发明的要求。本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法，所述的分子筛浆液、含元素周期表IIIB金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂的混合优选通过下述的之一方式实现：

方式1：将所述沉淀剂、所述有机络合剂和/或分散剂与所述分子筛浆液混合均匀，加入所述含元素周期表中IIIB金属离子的化合物溶液，搅拌至少10分钟（其中沉淀剂、有机络合剂和/或分散剂、分子筛浆液混合均匀时对各物料的加入顺序、加入次数不做限定，多种物料可以同时加入，也可以将不同物料分别不限定顺序加入，只要混合均匀即可）；

方式2：将所述含元素周期表中IIIB金属离子的化合物溶液、所述有机络合剂和/或分散剂与所述分子筛浆液混合均匀，加入所述沉淀剂，搅拌至少10分钟（其中将含元素周期表中IIIB金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、分子筛浆液混合均匀时对各物料的加入方式、加入顺序不做限定，只要混合均匀即可）；

方式3：将所述沉淀剂与所述含元素周期表中IIIB金属离子的化合物溶液混合形成IIIB金

属离子沉淀物, IIIB 金属离子沉淀物与所述分子筛浆液、所述有机络合剂和/或分散剂中一种或多种混合, 加入剩余组分, 形成含有 IIIB 金属离子沉淀物、分子筛浆液、有机络合剂和/或分散剂的悬浮液, 搅拌至少 10 分钟。本发明更优选方式 1 和方式 2, 这两种方式在混合时形成的沉淀物的粒度更小。

5 本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法, 所述的有机络合剂和/或分散剂起到分散作用, 主要作用在于降低元素周期表中 IIIB 元素沉淀物的颗粒大小; 沉淀剂主要用于沉淀元素周期表中的 IIIB 元素。有机络合剂、沉淀剂可以直接加入使用, 或溶解于水中, 形成溶液后使用。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法, 所述的含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液, 经过滤或不过滤, 干燥, 经过或不经焙烧, 得到经过 IIIB 元素改性分子筛。优选经过焙烧处理, 焙烧的工艺条件为, 在 100%水蒸汽气氛下进行分子筛焙烧, 焙烧
10 温度 450~700℃, 焙烧时间 0.5~4 小时。元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物在高温焙烧处理过程中, 部分 IIIB 元素发生固相离子迁移交换到分子筛上去, 可以起到提高分子筛活性和稳定分子筛晶体结构的目的, 另外的部分以独立相形式存在, 起到抗重金属污染的作用。焙烧过程中, 存在脱铝和硅迁移, 使得分子筛骨架上的 Si-O-Al 被 Si-O-Si 所代替, 由于 Si 原子 (直径为
15 0.082nm) 比 Al 原子 (直径为 0.1nm) 小, 键长变短 (Si-O 键长 0.161nm, Al-O 键长 0.174nm), 晶胞收缩, 分子筛结构稳定性提高。焙烧过程中, 也同时伴随着离子迁移, 其中, IIIB 元素的离子迁移到 Y 型分子筛方钠石笼中的 S I 和 S II 位置, 起到稳定分子筛晶体结构和提供酸活性中心的作用, 方钠石笼中的 Na⁺离子则迁移到超笼中, 在后续的离子交换过程中脱离分子筛。与单纯的高温焙烧相比, 在 100%水蒸汽气氛下进行水热焙烧, 更有利于上述 IIIB 元素的离子
20 和 Na⁺离子的迁移, 也更有利于保持分子筛的晶体结构和晶胞收缩。

本发明所公开的一种改性分子筛的制备方法, 含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液干燥采用本领域的通用技术, 例如可以过滤干燥或不经过滤直接喷雾干燥。

本发明所公开了一种改性分子筛的制备方法, 在改性过程中, 将分子筛、IIIB 元素的化合物、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂共同加入, 由于有机络合剂和/或分散剂的存在, 所形成
25 的体系为 IIIB 元素沉积在分子筛上提供适宜的反应环境, 有利于形成元素周期表中 IIIB 元素的超微粒化合物, 降低 IIIB 元素沉淀物的颗粒度, 增大沉淀物的外表面和分散程度, 将元素周期表中 IIIB 元素沉淀物更均匀地沉积在分子筛上。利用本发明所制备得到的分子筛制备催化剂, 含有 IIIB 元素的沉淀物作为重金属钝化剂, 有利于使污染重金属与污染重金属钝化剂及时、有效地接触, 避免催化剂微球钝化剂分布不均匀、微球或分子筛局部没有布置钝化剂, 从而达到
30 更有效地捕集重金属的目的。

采用本发明制备工艺所制备的分子筛中, 元素周期表中 IIIB 元素以独立相或独立相/离子的混合相态形式存在, 起到提高分子筛活性稳定性和抗重金属污染性能的目的。本发明改性分子筛同时具有优良的活性、稳定性和更强的抗重金属污染性能。

本发明还提供一种改性分子筛, 其是根据本发明前述的制备方法制备得到的。

本发明还提供一种含有改性分子筛的催化裂化催化剂，其含有有效催化量的根据前述的制备方法制备得到的改性分子筛。本发明所述“有效催化量”是指该催化剂中所述改性分子筛起到实质作用的量。

5 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，其中，以催化剂质量为 100% 计，含有 10~55 % 的以干基计的根据前述制备方法制备得到的改性分子筛、10~80 % 的以干基计的粘土、0~40 % 的以氧化物计的无机氧化物和 5~40 % 以氧化物计的粘结剂。

优选地，本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，以催化剂质量为 100% 计，含有 15~45% 的以干基计的根据前述制备方法制备得到的改性分子筛、20~65% 的以干基计的粘土、5~25% 的以氧化物计的无机氧化物和 5~30% 以氧化物计的粘结剂。

10 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，所述的粘土选自常用作催化裂化催化剂组分的粘土中的一种或多种，例如高岭土、多水高岭土、偏高岭土、酸抽提高岭土、碱抽提高岭土、蒙脱土、硅藻土、累托土、埃洛石、皂石、海泡石、凹凸棒土、水滑石、膨润土中的一种或多种，这些粘土为本领域普通技术人员所公知。

15 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，所述的无机氧化物不作为粘结剂使用，例如所述的无机氧化物以固体细粉的形式用于催化剂的成胶过程，在成胶过程中保持固体形态；所述的无机氧化物为氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆或其混合物中的一种或多种。所述氧化铝选自各种形态的氧化铝和/或水合氧化铝，例如 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、一水铝石（Boehmite）、三水铝石（Gibbsite），拜耳石（Bayreite）中的一种或多种，但能够酸溶、酸溶后有粘结剂作用的拟薄水铝石除外。

20 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，所述的粘结剂选自裂化催化剂中常用的粘结剂中的一种或多种，例如硅溶胶、铝溶胶、改性硅溶胶、改性铝溶胶、无定形硅铝凝胶、拟薄水铝石中的一种或多种，优选拟薄水铝石和/或铝溶胶。

25 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，其制备方法为本领域技术人员所公知，可按照现有裂化催化剂的制备方法进行，这些方法在 CN1247744C、CN1201864C、CN102019195B、CN103157507B、CN1209442C 中都有详尽的描述，这里一并作为参考引用。本发明提供的含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法为：将改性分子筛、粘土、无机氧化物、粘结剂混合打浆，喷雾干燥，即可制备所得的催化剂。将催化裂化催化剂的各个组分混合打浆，其方式多种，可以将各个组分分别形成单独的物料浆液然后混合打浆；也可以将 2~3 种组分混合后打浆，再将剩余的物料制成 2~1 股物料浆液，混合打浆，制备成含有多种组分的混合浆液。

30 本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法，包括：

（1）根据本发明前述的方法制备改性分子筛；优先地，在所述方法中的所述分子筛为降钠后的分子筛；

（2）将步骤（1）所得改性分子筛、粘土、无机氧化物、粘结剂混合打浆，喷雾干燥，制

备得到催化剂。

本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法，其中改性分子筛的制备方法中，当得到含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和分子筛的混合浆液，不用对该浆液进行任何处理，即可用于直接制备催化裂化催化剂；也可对该浆液进行处理，将含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和分子筛的混合浆液干燥，经过或不经焙烧，然后再将改性分子筛打浆，或将改性分子筛和其他组分混合共同打浆。当对混合浆液干燥时，其中的干燥为本领域的通用技术，例如可以过滤干燥或不经过滤直接喷雾干燥。

本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法，也可以有如下的替代方案，该制备方法包括：

（1）根据前述的方法制备得到含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和分子筛的混合浆液；
优先地，该含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和分子筛的混合浆液为含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和降钠后的分子筛的混合浆液；

（2）将步骤（1）所得含有元素周期表中IIIB元素的沉淀物和分子筛的混合浆液、粘土、无机氧化物、粘结剂混合打浆，喷雾干燥，制备得到催化剂。

本发明所公开的催化剂的制备方法还可包括喷雾干燥后的焙烧、洗涤、过滤、干燥的步骤，所述喷雾干燥、焙烧、洗涤、过滤、干燥为现有技术，本发明没有特别要求。

本发明所公开的一种含改性分子筛的催化裂化催化剂，所述的改性分子筛的制备过程中，将分子筛、IIIB元素的化合物、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂共同加入，由于有机络合剂和/或分散剂的存在，所形成的体系为IIIB元素沉积在分子筛上提供适宜的反应环境，有利于形成元素周期表中IIIB元素的超微粒化合物，降低IIIB元素沉淀物的颗粒度，增大沉淀物的外表面和分散程度，将元素周期表中IIIB元素沉淀物更均匀地沉积在分子筛上，元素周期表中IIIB元素以独立相或独立相/离子的混合相态形式存在，起到提高分子筛活性稳定性和抗重金属污染性能的目的。利用该改性分子筛制备催化剂，含有IIIB元素的沉淀物作为重金属钝化剂，有利于使污染重金属与污染重金属钝化剂及时、有效地接触，避免催化剂微球钝化剂分布不均匀、微球或分子筛局部没有布置钝化剂，从而达到更有效地捕集重金属的目的。本发明所公开的催化剂，具有优良的活性、稳定性和更强的抗重金属污染性能；适用于重油催化裂化，尤其适用于重金属钒含量高的重油催化裂化。所述重油包括但不限于常压渣油、减压渣油、减压瓦斯油、常压瓦斯油、脱沥青油和焦化瓦斯油中的一种或多种。

具体实施方式

下面进一步用实施例说明本发明，但本发明并不仅限于这些例子。

（一）实施例中所用的分析测试方法

- 1.氧化钠、氧化钼、稀土含量：采用X荧光法分析。
- 2.分子筛的结晶度、晶胞常数：采用X射线衍射法分析。
- 3.粒度：采用激光粒度仪法分析。

4. 催化剂的活性测定：在华阳公司生产的 CSA-B 型催化剂评定装置上进行。催化剂预先在 800℃、100%水蒸气条件下老化 6h 或 17h 后，采用大港轻柴油为原料进行活性测定，反应温度 460℃，反应时间 70s，催化剂装量 5.0g，剂油比 3.2：1。

(二) 实施例中所用原料规格

5 1. NaY 分子筛、REUSY 分子筛(RE_2O_3 含量 4.02%， Na_2O 含量 1.24%)、 NH_4Y 分子筛(Na_2O 含量 1.68%，曾经经过一次水热焙烧)、ZSM-5 分子筛(Na_2O 含量 0.10%)、高岭土(灼减 18.6%)或高岭土(灼减 14.6%)，硅藻土(灼减 15.4%)，铝溶胶(含氧化铝 21.2 重%)或铝溶胶(含氧化铝 19.4 重%)，拟薄水铝石(灼减 31.8%)，薄水铝石(灼减 17.0%)，氧化硅(白炭黑，灼减 9.91%)，氨水(浓度 18%)，硝酸稀土(RE_2O_3 230.5g/L)：均为工业品，采自兰州石化公司
10 催化剂厂。

2. 硫酸铵、柠檬酸、柠檬酸铵、乙二醇、乙醇、草酸铵、乙二胺四乙酸、尿素、磷酸氢二铵、硝酸铜、硝酸铈、硝酸钕、甲基羟乙基纤维素：均为化学试剂。

3. 盐酸：浓度 36%，化学试剂。

4. 自制的含钕 Y 型分子筛浆液 Y-1：该分子筛浆液的制备通过如下过程制备：(1) 将 1000g
15 NaY 分子筛(干基)加入 7L 去离子水中，搅拌状态下，加入 350g 硫酸铵，用盐酸调节浆液 pH 值 3.4，85℃下搅拌 1h，之后过滤、洗涤，得到滤饼。将滤饼(干基计 798g)与 102g 硝酸钕、2.2L 去离子水混合，搅拌 0.5h，喷雾干燥，在焙烧炉中在 100%水蒸汽气氛下进行水热焙烧，焙烧温度 600℃，焙烧时间 2 小时；(2) 将步骤(1)所得的分子筛、硫酸铵及水按照分子筛(干基)：铵盐：水=1：0.3：5 的重量比混合，形成浆液，在 75℃、pH=3.5 条件下搅拌 1
20 小时，即得到自制的含钕 Y 型分子筛浆液 Y-1。

实施例 1

在自制的含钕 Y 型分子筛浆液 Y-1 中，同时加入 16g 柠檬酸、4g 乙二醇、54g 硝酸钕和 128g 草酸铵，在温度 55℃下搅拌 20 分钟。过滤、洗涤，滤饼在 600℃、100%水蒸汽气氛下焙烧 2 小时，得到本实施例改性分子筛 Z-1。

25 将 600g(干基)分子筛 Z-1 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-1J。将 619g 铝溶胶(含氧化铝 19.4 重%)、1499g 高岭土(灼减 14.6%)、2.2L 水混合打浆，之后加入分子筛浆液 Z-1J，继续搅拌 30min，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本实施例催化剂 C-1。

实施例 2

30 将 798g(干基计) REUSY 分子筛、16g(干基计) ZSM-5 分子筛、水按照分子筛(干基)：水=1：3 的重量比混合打浆，形成分子筛浆液，加入 110g 乙二胺四乙酸、104mL 硝酸稀土，用氨水调节分子筛浆液的 pH 值在 7.5~8.0 范围内，再加入 23g 乙醇，室温(25℃)下搅拌 30 分钟。过滤、洗涤，滤饼在 200℃干燥。得到本实施例改性分子筛 Z-2。

将 600g(干基)分子筛 Z-2 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-2J。

将 619g 铝溶胶（含氧化铝 19.4 重%）、1513g 硅藻土、2.2L 水混合打浆，之后加入分子筛浆液 Z-2J，继续搅拌 30min，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本实施例催化剂 C-2。

实施例 3

- 5 将 798g（干基计）REUSY 分子筛、水按照分子筛（干基）：水=1：3 的重量比混合，形成浆液，依次加入 155g 尿素、85g 硝酸镧，室温（25℃）下搅拌，用氨水调节分子筛浆液的 pH 值在 6.5~7.0 范围内，再加入 14g 乙二醇，室温（25℃）下继续搅拌 1.5 小时。250℃干燥。得到本实施例改性分子筛 Z-3。

将 600g（干基）分子筛 Z-3 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-3J。

- 10 将 1054g 高岭土（灼减 14.6%）、587g 拟薄水铝石、2.2L 水混合打浆，加入 60mL 盐酸，搅拌 1 小时，然后加入分子筛浆液 Z-3J，搅拌 15min，再加入 515g 铝溶胶（含氧化铝 19.4 重%），继续搅拌 30min 成胶，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本发明催化剂 C-3。

实施例 4

- 15 将 798g（干基计）NH₄Y 分子筛、水按照分子筛（干基）：水=1：5 的重量比混合，形成浆液，加入 40g 柠檬酸铵、277mL 硝酸稀土，搅拌 15 分钟，用氨水调节分子筛浆液的 pH 值在 8.0~9.0 范围内，温度 35℃下继续搅拌 1 小时，得到本实施例的改性分子筛 Z-4 浆液，将改性分子筛 Z-4 浆液喷雾干燥。得到改性分子筛 Z-4。

- 20 将 1030g 高岭土（灼减 14.6%）、440g 拟薄水铝石、120g 薄水铝石、2.2L 水混合打浆，加入 33mL 盐酸，搅拌 1 小时，然后加入 600g（干基）改性分子筛 Z-4 浆液，搅拌 15min，再加入 619g 铝溶胶（含氧化铝 19.4 重%），继续搅拌 30min 成胶，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本发明催化剂 C-4。

实施例 5

- 25 将 798g（干基计）NH₄Y 分子筛、水按照分子筛（干基）：水=1：3.5 的重量比混合，形成浆液，加入 70g 磷酸氢二铵、64g 硝酸铈，搅拌 10 分钟，再加入 30g 乙二醇、15g 乙醇，温度 15℃下继续搅拌 1 小时，喷雾干燥，所得分子筛在焙烧炉中在 100%水蒸汽气氛下进行水热焙烧，焙烧温度 550℃，焙烧时间 2.5 小时。得到本实施例改性分子筛 Z-5。

- 30 将 600g（干基）分子筛 Z-5 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-5J。将 738g 高岭土（灼减 14.6%）、220g 拟薄水铝石、1.5L 水混合打浆，加入 19mL 盐酸，搅拌 1 小时，然后加入分子筛浆液 Z-5J，搅拌 25min，再加入 619g 铝溶胶（含氧化铝 19.4 重%），继续搅拌 30min 成胶，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本发明催化剂 C-5。

实施例 6

将 798g（干基计）NH₄Y 分子筛、水按照分子筛（干基）：水=1：5 的重量比混合，形成浆液，加入 69.2mL 硝酸稀土，温度 25℃下搅拌 10 分钟，接着加入 16g 柠檬酸、3g 甲基羟乙基纤维素，温度 25℃下搅拌 10 分钟，再加入 64g 草酸铵，继续搅拌 15 分钟，干燥，所得含

水的分子筛在焙烧炉中在 100%水蒸汽气氛下进行水热焙烧，焙烧温度 650℃，焙烧时间 2 小时。得到本实施例改性分子筛 Z-6。

将 500g (干基) 分子筛 Z-6 加入 1.0L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-6J。
将 867g 高岭土 (灼减 14.6%)、587g 拟薄水铝石、222g 氧化硅、2.0L 水混合打浆，加入 50mL
5 盐酸，搅拌 0.5 小时，然后加入分子筛浆液 Z-6J，搅拌 25min，再加入 870g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)，继续搅拌 30min 成胶，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本发明催化剂 C-6。

实施例 7

将 69.2mL 硝酸稀土、0.5L 水、64g 草酸铵混合，温度 25℃下搅拌 10 分钟，接着加入 798g
10 (干基计) NH_4Y 分子筛、16g 柠檬酸、3g 甲基羟乙基纤维素和水，得到的混合体系中，分子筛 (干基)：水的重量比为 1：5，继续搅拌 15 分钟，干燥，所得含水的分子筛在焙烧炉中在 100%水蒸汽气氛下进行水热焙烧，焙烧温度 650℃，焙烧时间 2 小时。得到本实施例改性分子筛 Z-7。

将 500g (干基) 分子筛 Z-7 加入 1.0L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 Z-7J。
15 将 867g 高岭土 (灼减 14.6%)、587g 拟薄水铝石、222g 氧化硅、2.0L 水混合打浆，加入 50mL 盐酸，搅拌 0.5 小时，然后加入分子筛浆液 Z-7J，搅拌 25min，再加入 870g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)，继续搅拌 30min 成胶，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到本发明催化剂 C-7。

对比例 1

20 在自制的含钇 Y 型分子筛浆液 Y-1 中，加入 16g 柠檬酸、4g 乙二醇、54g 硝酸钇，在温度 55℃下搅拌 20 分钟。过滤、洗涤，滤饼在 600℃、100%水蒸汽气氛下焙烧 2 小时，得到对比分子筛 DZ-1。

将 600g (干基) 分子筛 DZ-1 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 DZ-1J。
将 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)、1499g 高岭土 (灼减 14.6%)、2.2L 水混合打浆，之后
25 加入分子筛浆液 DZ-1J，继续搅拌 30min，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-1 的对比催化剂 DC-1。

对比例 2

在自制的含钇 Y 型分子筛浆液 Y-1 中，加入 54g 硝酸钇和 128g 草酸铵，在温度 55℃下搅拌 20 分钟。过滤、洗涤，滤饼在 600℃、100%水蒸汽气氛下焙烧 2 小时，得到对比分子筛 DZ-2。

30 将 600g (干基) 分子筛 DZ-2 加入 1.2L 去离子水中，经过砂磨处理，得到分子筛浆液 DZ-2J。
将 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)、1499g 高岭土 (灼减 14.6%)、2.2L 水混合打浆，之后加入分子筛浆液 DZ-2J，继续搅拌 30min，均质后喷雾干燥成型，焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-2 的对比催化剂 DC-2。

对比例 3

自制的含钇 Y 型分子筛浆液 Y-1 在温度 55℃ 下搅拌 20 分钟, 过滤、洗涤, 滤饼在 600℃、100% 水蒸汽气氛下焙烧 2 小时, 得到对比分子筛 DZ-3。

将 600g(干基)分子筛 DZ-3 加入 1.2L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-3J。
将 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)、1499g 高岭土 (灼减 14.6%)、2.2L 水混合打浆, 之后
5 加入分子筛浆液 DZ-3J, 继续搅拌 30min, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-3 的对比催化剂 DC-3。

对比例 4

按照中国专利 CN99105792.9 公开的含稀土分子筛的制备方法: 将 798g(干基计) REUSY 分子筛、16g(干基计) ZSM-5 分子筛、水按照分子筛(干基): 水=1: 3 的重量比混合打浆,
10 形成分子筛浆液, 加入 110g 乙二胺四乙酸, 用氨水调节分子筛浆液的 pH 值在 7.5~8.0 范围内, 再加入 23g 乙醇, 室温(25℃)下搅拌 30 分钟。过滤、洗涤, 滤饼在 200℃ 干燥, 制得对比分子筛 DZ-4。

将 600g(干基)分子筛 DZ-4 加入 1.2L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-4J。
将 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%)、1513g 硅藻土、2.2L 水混合打浆, 之后加入分子筛浆
15 液 DZ-4J, 继续搅拌 30min, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-4 的对比催化剂 DC-4。

对比例 5

将 798g(干基计) REUSY 分子筛、水按照分子筛(干基): 水=1: 3 的重量比混合, 形成浆液, 加入 85g 硝酸镧, 室温(25℃)下搅拌, 用氨水调节分子筛浆液的 pH 值在 6.5~7.0 范
20 围内, 室温(25℃)下继续搅拌 1.5 小时。250℃ 干燥, 制得对比分子筛 DZ-5。

将 600g(干基)分子筛 DZ-5 加入 1.2L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-5J。
将 1054g 高岭土 (灼减 14.6%)、587g 拟薄水铝石、2.2L 水混合打浆, 加入 60mL 盐酸, 搅拌 1 小时, 然后加入分子筛浆液 DZ-5J, 搅拌 15min, 再加入 515g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%), 继续搅拌 30min 成胶, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-5 的对比催化剂 DC-5。
25

对比例 6

将 798g(干基计) NH₄Y 分子筛、水按照分子筛(干基): 水=1: 5 的重量比混合, 形成浆液, 搅拌 15 分钟, 温度 35℃ 下继续搅拌 1 小时, 制得对比分子筛 DZ-6 浆液, 将该对比分子筛 DZ-6 浆液喷雾干燥, 制得对比分子筛 DZ-6。

30 将 1030g 高岭土 (灼减 14.6%)、440g 拟薄水铝石、120g 薄水铝石、2.2L 水混合打浆, 加入 33mL 盐酸, 搅拌 1 小时, 然后加入 600g(干基)分子筛 DZ-6 浆液, 搅拌 15min, 再加入 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%), 继续搅拌 30min 成胶, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-6 的对比催化剂 DC-6。

对比例 7

将 798g (干基计) NH_4Y 分子筛、水按照分子筛 (干基): 水=1: 3.5 的重量比混合, 形成浆液, 加入 70g 磷酸氢二铵、64g 硝酸铈, 搅拌 10 分钟, 温度 15℃ 下继续搅拌 1 小时, 喷雾干燥, 所得分子筛在焙烧炉中在 100% 水蒸汽气氛下进行水热焙烧, 焙烧温度 550℃, 焙烧时间 2.5 小时, 制得对比分子筛 DZ-7。

- 5 将 600g (干基) 分子筛 DZ-7 加入 1.2L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-7J。将 738g 高岭土 (灼减 14.6%)、220g 拟薄水铝石、1.5L 水混合打浆, 加入 19mL 盐酸, 搅拌 1 小时, 然后加入分子筛浆液 DZ-7J, 搅拌 25min, 再加入 619g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%), 继续搅拌 30min 成胶, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-7 的对比催化剂 DC-7。

10 对比例 8

- 按照中国专利 CN200510114495.1 公开的一种提高超稳 Y 型沸石稀土含量的方法, 将 798g (干基计) NH_4Y 分子筛在 600℃、100% 水蒸汽气氛下焙烧 1.5 小时得到超稳 Y 分子筛, 超稳 Y 分子筛与水按照分子筛 (干基): 水=1: 5 的重量比混合, 形成浆液, 加入 40g 柠檬酸铵, 温度 35℃ 下搅拌 1 小时, 然后洗涤、过滤、取出滤饼, 将滤饼按照分子筛 (干基): 水=1: 5 15 的重量比混合, 搅拌, 再加入 277mL 硝酸稀土, 温度 35℃ 下继续搅拌 1 小时, 过滤、干燥, 制得对比分子筛 DZ-8。

- 将 600g (干基) 分子筛 DZ-8 加入 1.5L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-8J。将 1030g 高岭土 (灼减 14.6%)、440g 拟薄水铝石、120g 薄水铝石、2.2L 水混合打浆, 加入 50mL 盐酸, 搅拌 1 小时, 然后加入分子筛浆液 DZ-8J, 搅拌 15min, 再加入 619g 铝溶胶 (含 20 氧化铝 19.4 重%), 继续搅拌 30min 成胶, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-8 的对比催化剂 DC-8。

对比例 9

- 按照中国专利 CN02103909.7 公开的一种用于重油催化裂化的、含抗钒组分的新型稀土超稳 Y 分子筛制备方法, 将 798g (干基计) NH_4Y 分子筛、水按照分子筛 (干基): 水=1: 5 25 的重量比混合, 形成浆液, 加入 64g 草酸铵, 温度 25℃ 下搅拌 0.5 小时, 再加入 69.2mL 硝酸稀土, 继续充分搅拌 15 分钟, 过滤、水洗, 所得含水的分子筛在焙烧炉中, 在 100% 水蒸汽气氛下进行水热焙烧, 焙烧温度 650℃, 焙烧时间 2 小时。制得对比分子筛 DZ-9。

- 将 500g (干基) 分子筛 DZ-9 加入 1.0L 去离子水中, 经过砂磨处理, 得到分子筛浆液 DZ-9J。将 867g 高岭土 (灼减 14.6%)、587g 拟薄水铝石、222g 氧化硅、2.0L 水混合打浆, 加入 50mL 30 盐酸, 搅拌 0.5 小时, 然后加入分子筛浆液 DZ-9J, 搅拌 25min, 再加入 870g 铝溶胶 (含氧化铝 19.4 重%), 继续搅拌 30min 成胶, 均质后喷雾干燥成型, 焙烧、水洗、干燥得到含对比分子筛 DZ-9 的对比催化剂 DC-9。

对实施例 1~7 制备的分子筛 Z-1~Z-7 和对比例 1~9 制备的分子筛 DZ-1~DZ-9 进行物化性质分析测试, 所得结果列于表 1 中:

表 1 改性分子筛的性质

项目	氧化钠 wt%	氧化钪 wt%	氧化稀土 wt%	结晶度 wt%	晶胞常数 nm
采用实施例 1 制备的分子筛 Z-1	1.54	5.80	—	69	2.457
采用实施例 2 制备的分子筛 Z-2	1.20	—	7.10	47	2.457
采用实施例 3 制备的分子筛 Z-3	1.21	—	8.05	45	2.457
采用实施例 4 制备的分子筛 Z-4	1.56	—	7.98	43	2.454
采用实施例 5 制备的分子筛 Z-5	1.52	—	3.02	53	2.452
采用实施例 6 制备的分子筛 Z-6	1.61	—	1.98	56	2.450
采用实施例 7 制备的分子筛 Z-7	1.61	—	1.98	55	2.450
采用对比例 1 制备的分子筛 DZ-1	1.46	4.31	—	67	2.454
采用对比例 2 制备的分子筛 DZ-2	1.51	5.78	—	68	2.457
采用对比例 3 制备的分子筛 DZ-3	1.60	2.65	—	67	2.451
采用对比例 4 制备的分子筛 DZ-4	1.19	—	4.02	51	2.455
采用对比例 5 制备的分子筛 DZ-5	1.21	—	8.01	45	2.457
采用对比例 6 制备的分子筛 DZ-6	1.65	—	—	53	2.453
采用对比例 7 制备的分子筛 DZ-7	1.51	—	2.98	52	2.452
采用对比例 8 制备的分子筛 DZ-8	1.32	—	6.40	44	2.456
采用对比例 9 制备的分子筛 DZ-9	1.48	—	1.81	54	2.450

表 1 结果表明,与采用对比例 1 制备的分子筛 DZ-1 相比,采用实施例 1 制备的分子筛 Z-1,氧化钠含量、结晶度、晶胞常数与对比分子筛 DZ-1 相当,但分子筛的氧化钪含量远高于 DZ-1 (高 1.49wt%),说明本发明改性分子筛制备过程中沉淀剂是不可缺少的,有利于元素周期表中 IIIB 元素沉淀在分子筛上。与采用实施例 4 制备的分子筛 Z-4 相比,采用对比例 8 制备的分子筛 DZ-8,由于稀土离子交换后,进行过滤,未交换到分子筛上的稀土存在流失进入滤液的现象,因此分子筛的稀土含量低,稀土的利用率低;对比分子筛 DZ-8 所含有的稀土是通过离子交换进入分子筛的,这种稀土使分子筛在水热焙烧过程中晶胞不容易收缩,因此其晶胞常数高于采用实施例 4 所制备的分子筛 Z-4;另外,与采用实施例 4 制备的分子筛 Z-4 相比,采用对比例 8 制备的分子筛 DZ-8 增加了分子筛的过滤处理过程,制备工艺相对复杂。与采用实施例 6 制备的分子筛 Z-6 相比,采用对比例 9 制备的分子筛 DZ-9,由于分子筛加入稀土后,也进行过滤,因此也存在稀土的流失和分子筛制备工艺相对复杂的问题;在采用实施例 6 制备分子筛 Z-6 的过程中,草酸铵主要用作稀土的沉淀剂,而采用对比例 9 制备分子筛 DZ-9 的过程中,草酸铵首先作为脱铝剂,脱除分子筛上的铝,然后与稀土反应,使稀土沉淀下来。

为了考察分子筛的裂化活性和水热稳定性,分别采用实施例 1~7 制备的分子筛 Z-1~Z-7 和采用对比例 1~9 制备的分子筛 DZ-1~DZ-9,以 5% (氧化铝计) 的铝溶胶 (含氧化铝 21.2 重%) 粘结剂、30% 的分子筛 (干基计)、65% 的高岭土 (灼减 18.6%, 干基计) 和适量的去离子水混合均匀,均质,烘干,破碎过筛,选取 20~40 目的颗粒,分别测试催化剂经过 17h 水蒸汽老化后的活性,测试结果列于表 2。

为了考察分子筛的抗重金属污染能力,将上述 20~40 目的颗粒采用等体积浸渍法,分别

浸渍 5000 $\mu\text{g/g}$ V、3000 $\mu\text{g/g}$ Ni（相对于催化剂颗粒），经钒、镍污染的颗粒在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、100%水蒸汽条件下处理 6h，测试钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性，测试结果列于表 2：

表 2 改性分子筛制备的催化剂的活性和抗重金属性能

项目	17h 水蒸汽老化活性, wt%	钒、镍污染 6h 水蒸汽老化活性, wt%	活性保留率 R1, wt%
催化剂含有实施例 1 制备的分子筛 Z-1	69	55	80
催化剂含有实施例 2 制备的分子筛 Z-2	61	50	82
催化剂含有实施例 3 制备的分子筛 Z-3	62	52	84
催化剂含有实施例 4 制备的分子筛 Z-4	58	50	86
催化剂含有实施例 5 制备的分子筛 Z-5	50	39	78
催化剂含有实施例 6 制备的分子筛 Z-6	45	38	84
催化剂含有实施例 7 制备的分子筛 Z-7	45	37	82
催化剂含有对比例 1 制备的分子筛 DZ-1	64	45	70
催化剂含有对比例 2 制备的分子筛 DZ-2	69	52	75
催化剂含有对比例 3 制备的分子筛 DZ-3	58	41	71
催化剂含有对比例 4 制备的分子筛 DZ-4	51	35	69
催化剂含有对比例 5 制备的分子筛 DZ-5	60	45	75
催化剂含有对比例 6 制备的分子筛 DZ-6	38	27	71
催化剂含有对比例 7 制备的分子筛 DZ-7	50	36	72
催化剂含有对比例 8 制备的分子筛 DZ-8	60	47	78
催化剂含有对比例 9 制备的分子筛 DZ-9	44	34	77

表 2 中，用活性保留率 R1 表征分子筛的抗重金属污染能力。定义：活性保留率 R1=钒、

5 镍污染 6h 水蒸汽老化活性/17h 水蒸汽老化活性 $\times 100\%$ 。

表 2 结果表明，与采用对比例 1~9 制备的分子筛 DZ-1~DZ-9 相比，以本发明实施例 1~7 制备的分子筛 Z-1~Z-7 为活性组分制备的催化剂，其活性保留率 R1 均提高，说明本发明改性分子筛具有更强的抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 1 制备的分子筛 DZ-1 相比，以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制备的催化剂，其 17h 活性明显高于含有对比例 1 制备的分子筛的对比催化剂，高 5 个百分点；催化剂污染钒、镍后，以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制备的催化剂，其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂（催化剂含有对比例 1 制备的分子筛 DZ-1）10 个百分点，活性保留率 R1 提高了 10 个百分点，说明本发明含沉淀钼的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。与采用对比例 2 制备的分子筛 DZ-2 相比，以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制备的催化剂，其 17h 活性与含有对比例 2 制备的分子筛的对比催化剂相当，但催化剂污染钒、镍后，以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制备的催化剂，其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂（催化剂含有对比例 2 制备的分子筛 DZ-2）3 个百分点，活性保留率 R1 提高了 5 个百分点，说明本发明采用有机络合剂和分散剂制备的含有沉淀钼的分子筛具有更高的抗钒、镍污染能力。与采用对比例 3 制备的分子筛 DZ-3 相比，以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组

分制备的催化剂,其 17h 活性明显高于含有对比例 3 制备的分子筛 DZ-3 的对比催化剂,高 11 个百分点;催化剂污染钒、镍后,以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂(催化剂含有对比例 3 制备的分子筛 DZ-3) 14 个百分点,活性保留率 R1 提高了 9 个百分点,说明本发明含沉淀钪的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。与采用对比例 4 制备的分子筛 DZ-4 相比,以本发明实施例 2 制备的分子筛 Z-2 为活性组分制备的催化剂,其 17h 活性明显高于含有对比例 4 制备的分子筛的对比催化剂,高 10 个百分点;催化剂污染钒、镍后,以本发明实施例 2 制备的分子筛 Z-2 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂(催化剂含有对比例 4 制备的分子筛 DZ-4) 15 个百分点,活性保留率 R1 提高了 13 个百分点,说明本发明含沉淀稀土的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 5 制备的分子筛 DZ-5 相比,以本发明实施例 3 制备的分子筛 Z-3 为活性组分制备的催化剂,其 17h 活性高于含有对比例 5 制备的分子筛的对比催化剂,高 2 个百分点;催化剂污染钒、镍后,以本发明实施例 3 制备的分子筛 Z-3 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂(催化剂含有对比例 5 制备的分子筛 DZ-5) 7 个百分点,活性保留率 R1 提高了 9 个百分点,说明本发明采用分散剂和尿素、氨水沉淀剂制备的分子筛比只采用氨水沉淀技术制备的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 6 制备的分子筛 DZ-6 相比,以本发明实施例 4 制备的分子筛 Z-4 为活性组分制备的催化剂,其 17h 活性明显高于含有对比例 6 制备的分子筛的对比催化剂,高 20 个百分点;催化剂污染钒、镍后,以本发明实施例 4 制备的分子筛 Z-4 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂(催化剂含有对比例 6 制备的分子筛 DZ-6) 23 个百分点,活性保留率 R1 提高了 15 个百分点,说明本发明制备的分子筛比不含沉淀稀土的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 7 制备的分子筛 DZ-7 相比,以本发明实施例 5 制备的分子筛 Z-5 为活性组分制备的催化剂,其 17h 活性与含有对比例 7 制备的分子筛的对比催化剂相当;催化剂污染钒、镍后,以本发明实施例 5 制备的分子筛 Z-5 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性高于对比催化剂(催化剂含有对比例 7 制备的分子筛 DZ-7) 3 个百分点,活性保留率 R1 提高了 6 个百分点,说明本发明采用分散剂制备的分子筛比不采用分散剂的磷酸稀土沉淀技术制备的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 8 制备的分子筛 DZ-8 相比,污染钒、镍后,以本发明实施例 4 制备的分子筛 Z-4 为活性组分制备的催化剂,其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂(催化剂含有对比例 8 制备的分子筛 DZ-8) 3 个百分点,活性保留率 R1 提高了 8 个百分点,说明本发明制备的分子筛比不含沉淀稀土的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污

染能力。

与采用对比例 9 制备的分子筛 DZ-9 相比, 污染钒、镍后, 分别以本发明实施例 6、7 制备的分子筛 Z-6、Z-7 为活性组分制备的催化剂, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (催化剂含有对比例 9 制备的分子筛 DZ-9) 4 个百分点, 活性保留率 R1 分别提高了 7 个百分点和 5 百分点, 说明本发明采用络合剂和分散剂制备的分子筛比采用现有技术中国专利 CN02103909.7 方法制备的分子筛具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

为了进一步考察催化剂的裂化活性和水热稳定性, 将采用实施例 1~7 制备的催化剂 C-1~C-7 和采用对比例 1~9 制备的对比催化剂 DC-1~DC-9 分别测试催化剂经过 17h 水蒸汽老化后的活性, 测试结果列于表 3。

为了考察催化剂的抗重金属污染能力, 将催化剂 C-1~C-7 及对比催化剂 DC-1~DC-9 分别采用等体积浸渍法, 分别浸渍 5000 $\mu\text{g/g}$ V、3000 $\mu\text{g/g}$ Ni (相对于催化剂), 经钒、镍污染的催化剂在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、100%水蒸汽条件下处理 6h, 测试钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性, 测试结果列于表 3:

表 3 催化剂的活性和抗重金属性能

项目	17h 水蒸汽老化活性, wt%	钒、镍污染 6h 水蒸汽老化活性, wt%	活性保留率 R1, wt%
实施例 1 制备的催化剂 C-1	71	59	83
实施例 2 制备的催化剂 C-2	64	54	84
实施例 3 制备的催化剂 C-3	66	57	86
实施例 4 制备的催化剂 C-4	61	54	88
实施例 5 制备的催化剂 C-5	58	47	81
实施例 6 制备的催化剂 C-6	45	39	87
实施例 7 制备的催化剂 C-7	45	38	84
对比例 1 制备的对比催化剂 DC-1	67	48	72
对比例 2 制备的对比催化剂 DC-2	71	54	76
对比例 3 制备的对比催化剂 DC-3	60	43	72
对比例 4 制备的对比催化剂 DC-4	54	38	70
对比例 5 制备的对比催化剂 DC-5	64	48	75
对比例 6 制备的对比催化剂 DC-6	41	30	73
对比例 7 制备的对比催化剂 DC-7	58	42	72
对比例 8 制备的对比催化剂 DC-8	61	48	79
对比例 9 制备的对比催化剂 DC-9	44	34	77

表 3 中, 用活性保留率 R1 表征催化剂的抗重金属污染能力。定义: 活性保留率 R1=钒、镍污染 6h 水蒸汽老化活性/17h 水蒸汽老化活性 $\times 100\%$ 。

表 3 结果表明, 与采用对比例 1~9 制备的对比催化剂 DC-1~DC-9 相比, 本发明实施例 1~7 制备的催化剂 C-1~C-7, 其活性保留率 R1 均提高, 说明本发明改性分子筛催化剂具有更强的抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 1 制备的催化剂 DC-1 相比, 以本发明实施例 1 制备的分子筛 Z-1 为活性组分制

备的催化剂 C-1, 其 17h 活性明显高于含有对比例 1 制备的分子筛的对比催化剂 DC-1, 高 4 个百分点; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 1 制备的催化剂 C-1, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 DC-1 11 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 11 个百分点, 说明本发明含沉淀钼的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。与采用对比例 2 制备的催化剂 DC-2 相比, 以本发明实施例 1 制备的催化剂 C-1, 其 17h 活性与采用对比例 2 制备的对比催化剂 DC-2 相当, 但催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 1 制备的催化剂 C-1, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (DC-2) 5 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 7 个百分点, 说明本发明采用有机络合剂和分散剂制备的含有沉淀钼的分子筛催化剂具有更高的抗钒、镍污染能力。与采用对比例 3 制备的催化剂 DC-3 相比, 以本发明实施例 1 制备的催化剂 C-1, 其 17h 活性明显高于采用对比例 3 制备的对比催化剂 DC-3, 高 11 个百分点; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 1 制备的催化剂 C-1, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (DC-3) 16 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 11 个百分点, 说明本发明含沉淀钼的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 4 制备的对比催化剂 DC-4 相比, 以本发明实施例 2 制备的催化剂 C-2, 其 17h 活性明显高于对比催化剂 DC-4, 高 10 个百分点; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 2 制备的催化剂 C-2, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (DC-4) 16 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 14 个百分点, 说明本发明含沉淀稀土的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 5 制备的催化剂 DC-5 相比, 以本发明实施例 3 制备的催化剂 C-3, 其 17h 活性高于采用对比例 5 制备的对比催化剂, 高 2 个百分点; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 3 制备的催化剂 C-3, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (DC-5) 9 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 11 个百分点, 说明本发明采用分散剂和尿素、氨水沉淀剂制备的分子筛催化剂比只采用氨水沉淀技术制备的分子筛催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 6 制备的催化剂 DC-6 相比, 以本发明实施例 4 制备的催化剂 C-4, 其 17h 活性明显高于对比催化剂 DC-6, 高 20 个百分点; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 4 制备的催化剂 C-4, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂 (DC-6) 24 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 15 个百分点, 说明本发明制备的催化剂比不含沉淀稀土的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 7 制备的催化剂 DC-7 相比, 以本发明实施例 5 制备的催化剂 C-5, 其 17h 活性与对比催化剂 DC-7 相当; 催化剂污染钒、镍后, 以本发明实施例 5 制备的催化剂 C-5, 其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性高于对比催化剂 (DC-7) 5 个百分点, 活性保留率 R1 提高了 9 个百分点, 说明本发明采用分散剂制备的催化剂比不采用分散剂的磷酸稀土

沉淀技术制备的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 8 制备的催化剂 DC-8 相比，污染钒、镍后，以本发明实施例 4 制备的催化剂 C-4，其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂（DC-8）6 个百分点，活性保留率 R1 提高了 9 个百分点，说明本发明制备的催化剂比不含沉淀稀土的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

与采用对比例 9 制备的催化剂 DC-9 相比，污染钒、镍后，分别以本发明实施例 6、7 制备的催化剂 C-6、C-7，其钒、镍污染催化剂 6h 水蒸汽老化后的活性明显高于对比催化剂（DC-9）4~5 个百分点，活性保留率 R1 分别提高了 10 个百分点和 7 百分点，说明本发明采用络合剂和分散剂制备的催化剂比采用现有技术中国专利 CN02103909.7 方法制备的催化剂具有更高的活性稳定性和抗钒、镍污染能力。

本发明实施例所提供的改性分子筛的制备方法，由于 IIIB 元素沉淀物与分子筛混合在一起，没有单独分开，所以没有办法单独测试实施例 1~7 的 IIIB 元素沉淀物的粒度，为了表征采用本发明方法制备的 IIIB 元素沉淀物的粒度，本发明实施例 8~9，对比例 10 提供了不加入分子筛，IIIB 元素沉淀物的制备和粒度的定量数据。

实施例 8

将 2g 柠檬酸、2.48mL 硝酸稀土和 75mL 去离子水混合，形成均匀的溶液，再加入 2g 草酸铵，搅拌 15 分钟，形成含稀土的沉淀物浆液 CD-1。

实施例 9

将 2g 柠檬酸、2.48mL 硝酸稀土和 75mL 去离子水混合，形成均匀的溶液，再加入 2g 乙醇，搅拌 15 分钟，形成含稀土的沉淀物浆液 CD-2。

对比例 10

除了将实施例 8 中不加入 2g 柠檬酸之外，其它条件同实施例 8，制得对比含稀土的沉淀物浆液 DCD-1。

分别对采用实施例 8、9 和对比例 10 制备的含稀土的沉淀物浆液 CD-1、CD-2、DCD-1 测试稀土沉淀的粒度，结果列于表 4。

表 4 稀土沉淀的粒度

项目	粒度，%		
	D(V,0.1),μm	D(V,0.5),μm	D(V,0.9),μm
采用实施例 8 制备的含稀土的沉淀物 CD-1	1.17	6.78	15.13
采用实施例 9 制备的含稀土的沉淀物 CD-2	1.16	9.08	20.53
采用对比例 10 制备的含稀土的沉淀物 DCD-1	1.18	12.24	27.37

表 4 结果表明，与采用对比例 10 制备的含稀土的沉淀物 DCD-1 相比，采用实施例 8、9 制备的含稀土的沉淀物 CD-1、CD-2 粒度变小，说明本发明有机络合剂、分散剂能够有效降低稀土与沉淀剂反应所形成的沉淀物的颗粒大小。

权利要求书

1. 一种改性分子筛的制备方法, 其中, 该制备方法包括: 将分子筛浆液、含元素周期表 III B 族金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂混合, 得到含有元素周期表中 III B 族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液, 干燥, 经过或不经焙烧, 得到经过 III B 族元素改性的分子筛, 其中以氧化物计的 III B 族元素与分子筛干基的重量比为 0.3~10:100, 所述的有机络合剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 0.3~10:1, 所述分散剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 0.2~16:1。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中, 该制备方法包括: 将分子筛浆液、含元素周期表 III B 族金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂混合, 温度 5~100℃, 搅拌至少 10 分钟, 得到含有元素周期表中 III B 族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液, 干燥, 经过或不经焙烧, 得到经过 III B 族元素改性的分子筛, 其中以氧化物计的 III B 族元素与分子筛干基的重量比为 0.3~10:100, 所述的有机络合剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 0.3~10:1, 所述分散剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 0.2~16:1; 优先地, 所述分子筛浆液为降钠后的分子筛浆液。
3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 温度 5~60℃, 搅拌 10min~40min, 得到所述的含有元素周期表中 III B 族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液。
4. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 所述的以氧化物计的 III B 元素与分子筛干基的重量比为 0.3~8:100。
5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的有机络合剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 0.5~6:1, 优选 1.0~4:1; 所述分散剂与 III B 族金属离子的摩尔比为 1~11:1, 优选 2~7:1。
6. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的沉淀剂为在化学沉淀反应中, 能够与体系中的 III B 族金属离子发生化学反应, 并且使其生成物在体系中微溶或不溶的物质。
7. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其中, 所述的沉淀剂为能够提供或产生氢氧根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、磷酸根离子、磷酸氢根离子、磷酸二氢根离子、草酸根离子的化合物中的一种或几种。
8. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其中, 所述的沉淀剂为草酸、草酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、二氧化碳、氨水、磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵、尿素中的一种或几种。
9. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的有机络合剂选自甲酸、乙酸、己二酸、柠檬酸、酒石酸、苯甲酸、乙二胺四乙酸、水杨酸以及上述酸的盐、以及乙酰丙酮、二乙醇胺、三乙醇胺中的一种或多种, 优选柠檬酸、柠檬酸铵、柠檬酸二氢铵、柠檬酸氢

二铵、乙二胺四乙酸中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的分散剂为在分子内同时具有亲油性和亲水性两种相反性质的界面活性剂, 能均一分散难于溶解于液体的固体颗粒, 同时也能防止固体颗粒的沉降和凝聚, 形成安定悬浮液所需的物质, 且分散剂不会与IIIB 族金属离子作用形成沉淀。

11. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其中, 所述的分散剂选自碳原子数为 2~8 的一元醇或二元醇、聚乙二醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺及其衍生物、古尔胶中的一种或多种。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法, 其中, 所述的纤维素衍生物为羟甲基纤维素钠、甲基羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素中的一种或多种; 所述的碳原子数为 2~8 的一元醇或二元醇为乙醇、乙二醇、异丙醇、丁醇、甲基戊醇中的一种或多种。

13. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的分子筛浆液、含元素周期表IIIB 族金属离子的化合物溶液、有机络合剂和/或分散剂、沉淀剂的混合通过以下任意一种方式实现:

方式 1: 将所述沉淀剂、所述有机络合剂和/或分散剂与所述分子筛浆液混合均匀, 加入所述含元素周期表中IIIB 族金属离子的化合物溶液, 搅拌至少 10 分钟;

方式 2: 将所述含元素周期表中IIIB 族金属离子的化合物溶液、所述有机络合剂和/或分散剂与所述分子筛浆液混合均匀, 加入所述沉淀剂, 搅拌至少 10 分钟;

方式 3: 将所述沉淀剂与所述含元素周期表中IIIB 族金属离子的化合物溶液混合形成IIIB 族金属离子沉淀物, 所述IIIB 族金属离子沉淀物与所述分子筛浆液、所述有机络合剂和/或分散剂中一种或多种混合, 加入剩余组分, 形成含有IIIB 族金属离子沉淀物、分子筛浆液、有机络合剂和/或分散剂的悬浮液, 搅拌至少 10 分钟。

14. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法, 其中, 所述的焙烧工艺条件为: 在 100% 水蒸汽气氛下进行分子筛焙烧, 焙烧温度 450~700℃, 焙烧时间 0.5~4 小时。

15. 一种改性分子筛, 其是根据权利要求 1~14 中任一项所述的制备方法制备得到的。

16. 一种含改性分子筛的催化裂化催化剂, 其含有有效催化量的根据权利要求 1~14 中任一项所述的制备方法制备得到的改性分子筛。

17. 根据权利要求 16 所述的含改性分子筛的催化裂化催化剂, 其中, 以催化剂质量为 100 %计, 含有 10~55 %的以干基计的根据权利要求 1~14 中任一项所述的制备方法制备得到的改性分子筛、10~80 %的以干基计的粘土、0~40 %的以氧化物计的无机氧化物和 5~40 %以氧化物计的粘结剂。

18. 根据权利要求 17 所述的含改性分子筛的催化裂化催化剂, 其中, 以催化剂质量为 100 %计, 含有 15~45%的以干基计的所述改性分子筛、20~65%的以干基计的粘土、5~25%的

以氧化物计的无机氧化物和 5~30%以氧化物计的粘结剂。

19. 权利要求 16~18 中任一项所述的含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法，其中，该制备方法包括：

5 (1) 根据权利要求 1~14 中任一项所述的方法制备改性分子筛；优先地，在所述方法中的所述分子筛浆液为降钠后的分子筛浆液；

(2) 将步骤 (1) 所得改性分子筛、粘土、无机氧化物、粘结剂混合打浆，喷雾干燥，制备得到催化剂。

20. 权利要求 16~18 中任一项所述的含改性分子筛的催化裂化催化剂的制备方法，其中，该制备方法包括：

10 (1) 制备权利要求 1~14 中任一项所述的方法中的所述含有元素周期表中 IIIB 族元素的沉淀物和分子筛的混合浆液；优先地，该含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液为含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和降钠后的分子筛的混合浆液；

(2) 将步骤 (1) 所得含有元素周期表中 IIIB 元素的沉淀物和分子筛的混合浆液、粘土、无机氧化物、粘结剂混合打浆，喷雾干燥，制备得到催化剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/093184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08 (2006.01) i; C10G 11/05 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CA: Y-type molecular sieve, RE, distract, catalytic cracking, catalyst+, molecular sieve?, zeolite?, Y type, rare earth, distribut+, complex+, chelat+, uniform+, stabili+, heavy metal, pollution resistant+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105562060 A (PETROCHINA CO., LTD.), 11 May 2016 (11.05.2016), description, paragraph [0023], and claims 1-16	1-20
PX	CN 105562061 A (PETROCHINA CO., LTD.), 11 May 2016 (11.05.2016), description, paragraph [0022], and claims 1-13	1-20
X	CN 103055916 A (SINOPEC CORP. et al.), 24 April 2013 (24.04.2013), description, paragraphs [0010]-[0013], [0015], [0016] and [0018]	1-20
A	CN 101385983 A (SINOPEC CORP. et al.), 18 March 2009 (18.03.2009), description, page 8, lines 1-18	1-20
A	US 3957623 A (GRACE W.R. & CO.), 18 May 1976 (18.05.1976), description, embodiment 1	1-20
A	US 4218307 A (GRACE W.R. & CO.), 19 August 1980 (19.08.1980), description, embodiment 1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 September 2016 (28.09.2016)	Date of mailing of the international search report 27 October 2016 (27.10.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer HU, Juan Telephone No.: (86-10) 82245253

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/093184

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105562060 A	11 May 2016	None	
CN 105562061 A	11 May 2016	None	
CN 103055916 A	24 April 2013	CN 103055916 B	17 June 2015
CN 101385983 A	18 March 2009	CN 101385983 B	10 August 2011
US 3957623 A	18 May 1976	CA 1052365 A	10 April 1979
US 4218307 A	19 August 1980	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/093184

A. 主题的分类

B01J 29/08(2006.01)i; C10G 11/05(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J; C10G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, WPI, EPDOC, CA: 催化裂化, 催化剂, 分子筛, 沸石, Y型分子筛, 稀土, RE, 分散, 络合, 均匀, 稳定性, 重金属, 抗污染, catalytic cracking, catalyst+, molecular sieve?, zeolite?, Y type, rare earth, distribut+, complex+, chelat+, uniform+, stabili+, heavy metal, pollution resistant+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105562060 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 说明书第[0023]段, 权利要求1-16	1-20
PX	CN 105562061 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 说明书第[0022]段, 权利要求1-13	1-20
X	CN 103055916 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第[0010]-[0013]、[0015]、[0016]、[0018]段	1-20
A	CN 101385983 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2009年 3月 18日 (2009 - 03 - 18) 说明书第8页第1-18行	1-20
A	US 3957623 A (GRACE W. R. & CO.) 1976年 5月 18日 (1976 - 05 - 18) 说明书实施例1	1-20
A	US 4218307 A (GRACE W. R. & CO.) 1980年 8月 19日 (1980 - 08 - 19) 说明书实施例1	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 9月 28日

国际检索报告邮寄日期

2016年 10月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

扈娟

电话号码 (86-10)82245253

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/093184

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105562060	A	2016年 5月 11日	无			
CN	105562061	A	2016年 5月 11日	无			
CN	103055916	A	2013年 4月 24日	CN	103055916	B	2015年 6月 17日
CN	101385983	A	2009年 3月 18日	CN	101385983	B	2011年 8月 10日
US	3957623	A	1976年 5月 18日	CA	1052365	A	1979年 4月 10日
US	4218307	A	1980年 8月 19日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)