

(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
2025 年 6 月 5 日 (05.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/113142 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/130903
- (22) 国际申请日: 2024 年 11 月 8 日 (08.11.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311610680.4 2023年11月29日 (29.11.2023) 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 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 葛少辉(**GE, Shaohui**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。李荣观(**LI, Rongguan**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。王燕(**WANG, Yan**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。侯远东(**HOU, Yuandong**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。郭荣(**GUO, Rong**);

中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。雷俊伟(**LEI, Junwei**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。张占全(**ZHANG, Zhanquan**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。姜增琨(**JIANG, Zengkun**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。徐华(**XU, Hua**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 100724 (CN)。陈菲(**CHEN, Fei**); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室 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.**); 中国北京市西城区金融街35号国际企业大厦A座16层 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,

(54) **Title:** MODIFIED Y-TYPE MOLECULAR SIEVE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND HYDROCRACKING CATALYST

(54) 发明名称: 一种改性Y型分子筛及其制备方法、加氢裂化催化剂

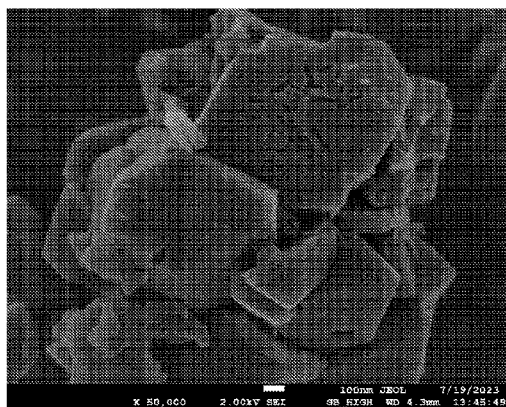


图 1

(57) **Abstract:** A modified Y-type molecular sieve and a preparation method therefor, and a hydrocracking catalyst. The preparation method comprises: in a liquid phase system, subjecting an organic compound to a first reaction with a Y-type molecular sieve to obtain a modified Y-type molecular sieve A, wherein the organic compound comprises one or a combination of more than two of amidino, benzyl and sulfhydryl functional groups; and in an acidic liquid phase system, subjecting the modified Y-type molecular sieve A to a second reaction, and then carrying out roasting treatment to obtain the modified Y-type molecular sieve, wherein the mass ratio of the Y-type molecular sieve to the organic compound is 3-12.5:1. The preparation method is safe and harmless, and the surface of the obtained molecular sieve is of a tunneled structure, so that the molecular sieve has good catalytic activity.

(57) 摘要: 一种改性Y型分子筛及其制备方法、加氢裂化催化剂; 该制备方法包括: 在液相体系中, 使有机物与Y型分子筛发生第一反应, 得到改性Y型分子筛A; 其中, 有机物具有脒基、苄基、巯基官能团中的一种或两种以上的组合; 在酸性的液相体系中, 使改性Y型分子筛A发生第二反应, 其次进行焙烧处理, 得到改性Y型分子筛; 其中, Y型分子筛与有机物的质量比为3-12.5:1; 所述制备方法安全无危害, 所得分子筛表面具有坑道结构, 该分子筛具有良好的催化活性。

MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种改性 Y 型分子筛及其制备方法、加氢裂化催化剂

技术领域

- 5 本发明属于分子筛改性领域，具体涉及一种改性 Y 型分子筛及其制备方法、加氢裂化催化剂。

背景技术

- Y 型分子筛是人工合成的分子筛，具有 β 笼和六方柱笼围成的超笼，由 18 个四元环、4 个六元环和 4 个十二元环组成，形成结构孔口直径为 0.74nm，内径 1.2nm。由于具有丰富的孔道结构，且具有大量固体酸催化剂所需的裂化活性中心。由于低硅铝比的 Y 型分子筛水热稳定性影响了后续使用的效果，经过改性得到的高硅铝比 Y 型分子筛具有良好的水热稳定性和酸稳定性，因此改性 Y 型分子筛作为一种催化材料在催化裂化及加氢裂化等炼油过程中发挥了不可替代的作用。Y 型分子筛改性方法主要有三种：高温水热法、化学法、高温水热和化学法组合的方法。高温水热法简单易行，可以产生部分二次孔，从骨架脱除的铝并未离开分子筛，而是以各种形式存在于分子筛孔道中，因此导致分子筛的孔分布不合理，结晶度损失较大。化学法是用化学试剂对其进行处理而使骨架部分脱铝，此法可以分为两类：一种是脱铝补硅，即在用化学试剂法脱铝的同时，硅原子填充于脱了铝的位置上，可以保持较高的结晶度，典型的方法是 SiCl_4 气相脱铝补硅和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 液相脱铝补硅；另一种是使用无机酸或有机酸与分子筛作用进行单纯的脱铝， HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、柠檬酸等无机酸脱铝只是依靠 H^+ 脱铝，因此结晶度下降较大。

- CN106608643B 针对分子筛水热超稳化过程中分子筛总酸量降低，影响裂化活性或选择性的不足，提供一种骨架硅铝比高、稳定性好、且可适当增加酸中心数量的 Y 型分子筛的改性方法，具体包括(1)在 80~200°C 下用多羟基醇对 NaY 型分子筛进行活化处理 1~10h 得到浆液 A；(2)将浆液 A 冷却后与有机碱混合，得到浆液 B；(3)按照先加硅源再加铝源的顺序加入硅源、铝源并将混合物经陈化处理得到浆液 C；(4)将浆液 C 进行水热晶化并回收产物。该技术以多羟基醇将分子筛活化后的 Si-OH 和 Al-OH，然后加入硅源、铝源使其重新进行水热晶化，目的在于提高 NaY 型分子筛的初始硅铝比和酸量，没有实现分子筛孔道的外部修饰。

CN110498424B 针对化学脱铝法存在的脱铝不均匀的问题，提供一种均匀铝分布的

Y 型分子筛改性方法，具体包括：将 NaY 型分子筛进行铵交换处理制得 NH₄Y 型分子筛，将所得 NH₄Y 型分子筛与含碱金属离子的盐溶液和/或含碱土金属离子的盐溶液接触，经过滤、洗涤、干燥后，将所得产物与一种酸溶液接触，并回收产物得到改性的 Y 型分子筛；该技术方案主要是利用 NH₄⁺离子产生的空间位阻，促使碱金属在分子筛外部富集、稳定骨架，再用酸溶液进行均匀脱铝，其目的主要是增强分子筛体相脱铝程度，而不涉及对分子筛表面形貌的改性。

CN105498686B 针对分子筛吸附效果不佳及脱附再利用问题，提供一种分子筛改性方法，具体包括：将分子筛用可溶性金属盐或杂多酸等进行负载或交换改性，用改性后的分子筛吸附环己酮成品中的 2-庚酮；该技术旨在增强分子筛吸附、脱附性能，未对分子筛孔结构进行定向调变，进而改变其表面结构。

发明内容

为了解决上述的现有技术中的问题，本发明的目的在于提供一种改性 Y 型分子筛及其制备方法。该制备方法安全无危害，所得分子筛表面具有坑道结构，该分子筛具有良好的催化活性。

为了达到上述的目的，根据一方面，本发明提供了一种改性 Y 型分子筛的制备方法，其包括：

在液相体系中，使有机物与 Y 型分子筛发生第一反应，得到改性 Y 型分子筛 A；其中，所述有机物具有脒基、苄基、巯基官能团中的一种或两种以上的组合；

在酸性的液相体系中，使所述改性 Y 型分子筛 A 发生第二反应，其次进行焙烧处理，得到所述改性 Y 型分子筛；

其中，所述 Y 型分子筛与所述有机物的质量比为 3-12.5:1。

在第一反应中，本发明的制备方法完成了对改性 Y 型分子筛的第一步改性，有机物中的特定官能团（有脒基、苄基、巯基官能团中的一种或两种以上的组合）与分子筛表面结构发生了反应，形成了稳定的有机物-Y 型分子筛结构，从而能够对后续的化学处理过程产生积极影响。

对于 Y 型分子筛的孔道结构，可以分为由其晶体构型而形成的微孔结构，以及由分子筛颗粒的堆积而形成的介孔结构。在微孔结构方面，Y 型分子筛晶体中的孔道尺寸为 0.74nm，约为 5 个 C-C 键的长度。有机物在与分子筛表面结构反应的过程中，会显著堵塞 Y 型分子筛中的微孔孔道，从而导致原微孔结构传质性能显著降低。在介孔结构方面，Y 型分子筛所形成的堆积孔孔道尺寸通常在 10-15nm 左右，有机物与分子筛表面的反应对介孔结构的传质性能几乎不产生影响。由此，通过 Y 型分子筛吸附有机物，能够使得

后续的酸处理过程更容易发生在 Y 型分子筛的介孔孔道位置。

本发明中的有机物改性能够在 Y 型分子筛微孔、介孔、分子筛外表面三个方面产生有益效果。其一，在微孔方面，有机物的吸附能够实现对 Y 型分子筛微孔结构的保护，减少由化学改性所导致的结晶度损失，进而导致催化剂长周期运行寿命得不到保证。其二，在介孔方面，能够实现分子筛介孔孔道结构定向调控，增强孔道结构连通性。其三，在分子筛外表面方面，能够定向对分子筛的外表面进行骨架结构破坏，从而产生一定的坑道结构。该坑道结构的产生有利于在催化剂的制备中，使近球形的非负载型活性相落入到坑道中，从而提升非负载型活性相与 Y 型分子筛的结合程度，达到提升非负载型催化剂活性、选择性的目的。

- 5 将所述 Y 型分子筛与所述有机物的质量比为 3-12.5:1，按照此比例进行第一反应，有利于实现有机物改性带来的有益效果。

进一步优选地，所述 Y 型分子筛与所述有机物的质量比为 5-10:1。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述第一反应的温度为 20-50℃，时间为 0.5-3h。更为有利地，所述第一反应的温度为 20-45℃。

- 15 在本发明的一些实施方式中，所述第一反应中的液相体系中，溶剂为水。优选地，固液质量比为 1:5-10。优选地，固液质量比为 1:10。

在本发明的一些实施方式中，在所述第一反应结束后，所述的制备方法还包括：

将所述第一反应所得反应产物进行固液分离、洗涤和干燥，得到所述改性 Y 型分子筛 A。

- 20 优选地，所述固液分离的方法为过滤。

在本发明的制备方法中，固液分离、洗涤和干燥的方法可以是本领域常规的。

需要说明的是，在第一反应之后，上述的固液分离、洗涤和干燥处理是可选的，在本发明的一些实施方式中，可以直接将第一反应后所得到的体系用于第二反应，进一步简化流程、降低成本。

- 25 在本发明的一些实施方式中，在所述的第一反应后进行了洗涤处理，优选地，进行水洗处理。本发明的第一反应中，氨基酸中的特定官能团与分子筛表面结构发生了反应，形成了稳定的有机物-Y 型分子筛结构，因此水洗不会导致改性 Y 型分子筛 A 上吸附的氨基酸含量发生变化。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述第二反应的温度为 35-60℃，时间为 0.5-4h。

- 30 在本发明的一些实施方式中，所述第二反应中，所述酸性的液相体系的 pH 为 ≤ 1 。

在本发明的一些实施方式中，提供第二反应中酸性环境的可以是有机酸和/或无机酸。

举例而言，可以是草酸、盐酸、柠檬酸等。优选地，所加入的酸的浓度为 0.1-1mol/L。由于分子筛是硅、铝的氧化物。因此在酸性介质和碱性介质中都不稳定。在酸性介质中，分子筛骨架中的 Si、Al 元素会发生反应，形成 Al^{3+} 离子和 Si^{4+} 离子（酸性条件下 Al 元素从骨架中脱离的反应性能高于 Si 元素）。通过这种刻蚀作用，在分子筛表面形成了坑道。

需要指明的是，在第二反应中，酸的结构不是主要因素，也并没有固载到分子筛上。

在本发明的一些实施方式中，优选地，在第二反应之后，对浆液进行过滤、洗涤、干燥。优选地，干燥的温度为 80-120℃，时间为 2-8h。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述有机物为精氨酸、苯丙氨酸、甲硫氨酸、盐酸乙脒、苄脒盐酸盐、3-(甲脒基硫代)-1-丙磺酸中的一种或两种以上的组合。当有机物的碳链长度大于 5，则较容易利用有机物占据微孔，完成堵孔。

同样的，通过本发明技术开发中的实验发现，如果采用分子量、空间位阻较大的氨基酸对分子筛进行改性，较大分子量的分子难以进入到微孔孔道内，改性过程则较为难以发生。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述焙烧处理的温度为 470-560℃，时间为 3-6h。此处焙烧处理的温度只需能将所改性的氨基酸全部烧掉即可。通常情况下，处理温度大于 500℃ 能够保证所有有机物都烧掉。但是，有些有机物分解温度低，也存在 500℃ 之前处理也能够实现的实例。

在本发明的制备方法中，对于 Y 型分子筛的具体型号无额外的限定，市面常见的 Y 型分子筛不论其硅铝比，均可以适用于本发明提供的改性方法。

根据本发明的另一方面，提供了一种根据上述的制备方法得到的改性 Y 型分子筛，其表面具有坑道结构。在催化剂的制备中，该坑道结构的产生有利于使近球形的团簇小球（非负载型活性相）落入到坑道中，从而提升非负载型活性相与 Y 型分子筛的结合程度，达到提升非负载型催化剂活性、选择性的目的。该团簇小球能具有硫化之后作为加氢裂化催化剂活性相的作用。

本发明中，分子筛表面坑道的设计目标为在分子筛表面形成不小于 20nm 的坑道结构，优选在 20-40nm 之间。

根据本发明的另一方面，提供了一种加氢裂化催化剂，其原料包括上述的改性 Y 型分子筛。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述加氢裂化催化剂还包括非负载活性相、氧化铝、以及可选的无定型硅铝，通过混合、成型、干燥、焙烧，得到非负载型加氢裂

化催化剂。

本发明还提供了一种加氢裂化工艺，其是采用本发明所提供的上述加氢裂化催化剂进行的。

本发明合成的分子筛与现有技术相比，具有的有益效果包括：经由本发明的改性 Y 型分子筛所制备的加氢裂化催化剂存在更高的转化率，意味着利用本发明所合成的分子筛具有更高的性能。

附图说明

图 1 示出了本发明实施例 1 的改性后的 Y1 分子筛的扫描电镜图。

图 2 示出了本发明实施例 1 的改性前的 Y 分子筛的扫描电镜图。

图 3 示出了本发明对比例 1 的改性后的 Y 分子筛的扫描电镜图。

图 4 示出了精氨酸溶液与本发明的实施例 2 中的 Y-A2 分子筛的水洗液紫外光谱图。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

本发明实施例中所使用 Y 型分子筛为通过南开催化剂厂生产的 HY 分子筛（ SiO_2 、 Al_2O_3 摩尔比 10.7），以下简称 Y 型分子筛。

实施例 1

称取 10g Y 型分子筛加入到 100g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 1g 3-(甲脒基硫代)-1-丙磺酸、1g 苄脒盐酸盐，并在 20°C 下进行第一反应，反应时长 3h，然后对形成的浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C 干燥 3h，得到改性 Y 型分子筛 A，记为 Y-A1。

称取 9g Y-A1 加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀；再加入 4g 的草酸， $\text{pH} < 1$ ，并升温至 50°C 进行反应 3h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C 干燥 3h，于 550°C 焙烧，得到改性 Y 型分子筛，记为 Y1 分子筛。

利用扫描电镜表征改性前后的分子筛。改性后的 Y1 和改性前的 Y 分子筛的扫描电镜图分别如图 1、图 2 所示。可清晰识别出，相对于改性前的 Y 分子筛，经过本实施例的方法改性的分子筛表面产生了一定的坑道结构。

实施例 2

称取 10g Y 型分子筛加入到 80g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 1.5g 精氨酸，并在

25°C下进行反应，反应时长 2h，后对形成的浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，得到改性 Y 型分子筛 A，记为 Y-A2。

利用紫外可见光谱表征水洗 Y-A2 分子筛不会导致其有机物含量发生变化的能力。如图 4 所示，制备初期 1.5g 精氨酸溶解在 80g 的水中存在明显的紫外可见吸收光谱；将 Y-A2 加入 80g 水中，搅拌后过滤取水洗后的溶液，其不具备显著的紫外可见吸收光谱（如图 4 所示），说明改性有机物已经与分子筛发生了化学反应，形成了稳定的有机物-Y 型分子筛结构。由此，可用于后续水溶液环境下的改性处理。

称取 9g Y-A2 加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀；再加入 14.0g 的柠檬酸，并升温至 60°C进行反应 2h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，于 550°C焙烧，得到改性 Y 型分子筛，记为 Y2 分子筛。

实施例 3

称取 10g Y 型分子筛加入到 50g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 0.6g 甲硫氨酸、0.6g 盐酸乙脒，并在 35°C下进行反应，反应时长 1h，后对形成的浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，得到改性 Y 型分子筛 A，记为 Y-A3。

称取 9g Y-A3 加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀；再加入 1.87g 的盐酸（浓度 36%），pH 为<1，并升温至 55°C进行反应 1h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，于 550°C焙烧，得到改性 Y 型分子筛，记为 Y3 分子筛。

实施例 4

称取 10g Y 型分子筛加入到 100g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 0.83g 苯丙氨酸，并在 45°C下进行反应，反应时长 2h，后对形成的浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，得到改性 Y 型分子筛 A，记为 Y-A4。

称取 9g Y-A4 加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀；再加入 8.6g 的柠檬酸，pH 为<1，并升温至 45°C反应 4h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，于 550°C焙烧，得到改性 Y 型分子筛，记为 Y4 分子筛。

对比例 1

称取 9g Y 型分子筛加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 14g 的柠檬酸，pH 为<1，并升温至 60°C进行恒温，反应 2h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120°C干燥 3h，于 550°C焙烧，得到改性 D1 分子筛。

利用扫描电镜表征是否利用本发明的技术方案进行改性的分子筛的差异。改性后的 Y1 和 D1 分子筛的扫描电镜图分别如图 1、图 3 所示。由图可清晰识别出，本实施例的方法改性的分子筛 Y1 表面产生了一定的坑道结构，未使用本方法改性的分子筛 D1 由

于酸性溶液能够进入到分子筛的微孔中，无法实现在酸性溶液在分子筛的表面靶向刻蚀，因此形成了无特征形貌的改性分子筛。

对比例 2

称取 9g Y 型分子筛加入到 90g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 1.87g 的盐酸（浓度 36%），pH 为<1，并升温至 55℃进行恒温，反应 1h 后，对浆液进行过滤、洗涤，并于 120℃干燥 3h，于 550℃焙烧，得到改性 D2 分子筛。

对比例 3

称取 10g Y 型分子筛加入 100g 去离子水中，搅拌均匀，再加入 2g 葡萄糖，并在 20℃下进行反应，反应时长 2h，后对形成的浆液进行过滤、洗涤，并于 120℃干燥 3h，得到 Y-D3 分子筛；对前一步骤得到 Y-D3 进行与实施例 2 相同的水洗试验，取水洗后滤液 10mL 加入 10mL 0.05mol/L 碘标准溶液，再缓慢滴加 0.2mol/L 氢氧化钠溶液，至溶液呈淡黄色，用 pH 试纸检测发现溶液为弱酸性，说明水洗液中含有葡萄糖，因此此过程未能得到吸附稳定的改性 Y 分子筛。

Y、Y1、Y2、Y3、Y4、D1、D2 分子筛的物理吸附表征结果如表 1 所示。其中，总比表面积利用 BET 方法计算得到，为了使得 BET 方程成立，选择 p/p0 范围在 0.01-0.30 中不小于 3 个点，满足 BET 方程的 C 值大于 0 的条件下，得到 BET 比表面积。介孔、微孔比表面积的表征以 BET 比表面积为基础，利用 t-Plot 方法计算得到。

由表 1 数据可知，Y1、Y2、Y3、Y4 分子筛的介孔比表面积均比 Y 分子筛有一定程度的提升，说明本发明的方法能够实现分子筛介孔孔道结构定向调控，增强孔道结构连通性。Y1、Y2、Y3、Y4 分子筛的微孔比表面积与 Y 分子筛相比差别不大，但是 D1、D2 分子筛的微孔比表面积存在较大程度的下降，说明本发明的方法中氨基酸有机物的吸附能够实现对 Y 型分子筛微孔结构的保护。

表 1

名称	介孔比表面积 m ² /g	微孔比表面积 m ² /g	总比表面积 m ² /g
Y分子筛	87.7	596.4	684.1
Y1分子筛	121.3	655.0	776.3
Y2分子筛	111.2	637.5	748.7
Y3分子筛	130.9	660.6	791.5
Y4分子筛	108.4	642.3	750.7
D1分子筛	107.5	543.8	651.3
D2分子筛	93.7	533.1	626.8

Y、Y1、Y2、Y3、Y4、D1、D2 分子筛的相对结晶度结果如表 2 所示。由表 2 中数据可以看出，Y1、Y2、Y3、Y4 分子筛相较于 D1、D2 分子筛存在更高的相对结晶度。由此说明，本发明方法利用氨基酸有机物的吸附能够实现对 Y 型分子筛结构的保护，减少其由化学改性所导致的结晶度损失。

5

表 2

名称	相对结晶度
Y 分子筛	/
Y1 分子筛	98%
Y2 分子筛	98%
Y3 分子筛	96%
Y4 分子筛	97%
D1 分子筛	87%
D2 分子筛	84%

分别称取 10g Y1、Y2、Y3、Y4、D1、D2 分子筛，与 60g 氧化铝、30g 非负载型活性相、2g 田菁粉混合均匀，利用硝酸水溶液进行湿混，而后挤条成型，成型产品在 120℃干燥 4h、500℃焙烧 3h 后，分别得到加氢裂化催化剂 CAT-Y1、CAT-Y2、CAT-Y3、CAT-Y4、CAT-D1、CAT-D2。将制备的各催化剂以直馏柴油为原料，在 340℃，8.0MPa，氢油比 800，空速 4.5 h⁻¹ 的条件下开展催化剂评价实验，试验结果如下表 3 所示。其中，转化率为小于 180℃馏分产品占全部产品的质量分数。

10

表 3

催化剂名称	转化率
CAT-Y1	38.5%
CAT-Y2	37.8%
CAT-Y3	36.9%
CAT-Y4	37.7%
CAT-D1	29.8%
CAT-D2	31.5%

由表 3 中各催化剂评价结果可以看出，利用本发明合成的分子筛与对比技术相比，所制备的加氢裂化催化剂存在更高的转化率，意味着利用本发明所合成的分子筛具有更高的性能。

15

当然，本发明还可有其它多种实施例，在不背离本发明精神及其实质的情况下，熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形，但这些相应的改变和变

形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权利要求书

1. 一种改性 Y 型分子筛的制备方法，其中，包括：
在液相体系中，使有机物与 Y 型分子筛发生第一反应，得到改性 Y 型分子筛 A；
5 其中，所述有机物具有脒基、苄基、巯基官能团中的一种或两种以上的组合；
在酸性的液相体系中，使所述改性 Y 型分子筛 A 发生第二反应，其次进行焙烧处理，得到所述改性 Y 型分子筛；
其中，所述 Y 型分子筛与所述有机物的质量比为 3-12.5:1。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述 Y 型分子筛与所述有机物的质量
10 比为 5-10:1。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述第一反应的温度为 20-50℃，时间为 0.5-3h。
4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，在所述第一反应结束后，所述的制备方法还包括：
15 将所述第一反应所得反应产物进行固液分离、洗涤和干燥，得到所述改性 Y 型分子筛 A。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述第二反应的温度为 35-60℃，时间为 0.5-4h。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述第二反应中，所述酸性的液相体
20 系的 pH≤1。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述有机物为精氨酸、苯丙氨酸、甲硫氨酸、盐酸乙脒、苄脒盐酸盐、3-(甲脒基硫代)-1-丙磺酸中的一种或两种以上的组合。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述焙烧处理的温度为 470-560℃，时间为 3-6h。
- 25 9. 一种权利要求 1 至 8 中任一项所述的制备方法得到的改性 Y 型分子筛。
10. 一种加氢裂化催化剂，其中，其原料包含权利要求 9 所述的改性 Y 型分子筛。
11. 一种加氢裂化工艺，其是采用权利要求 10 所述的加氢裂化催化剂进行的。

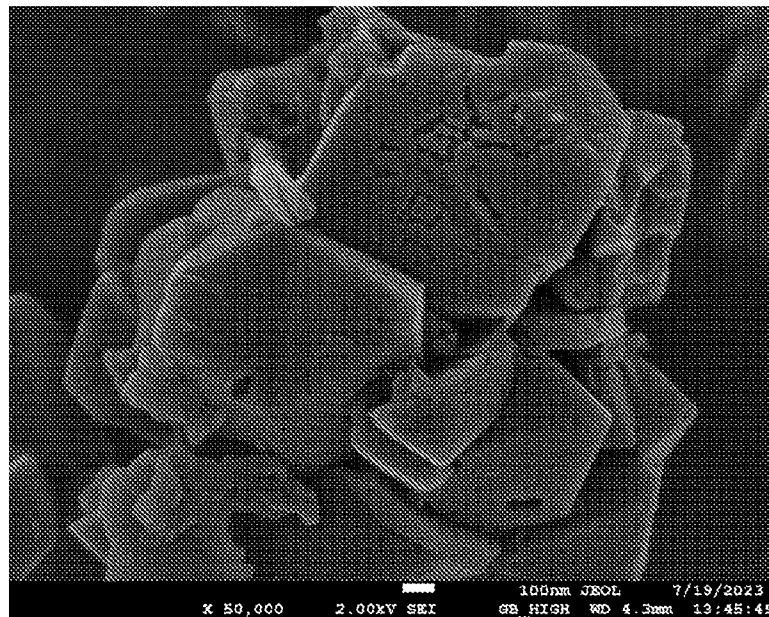


图 1

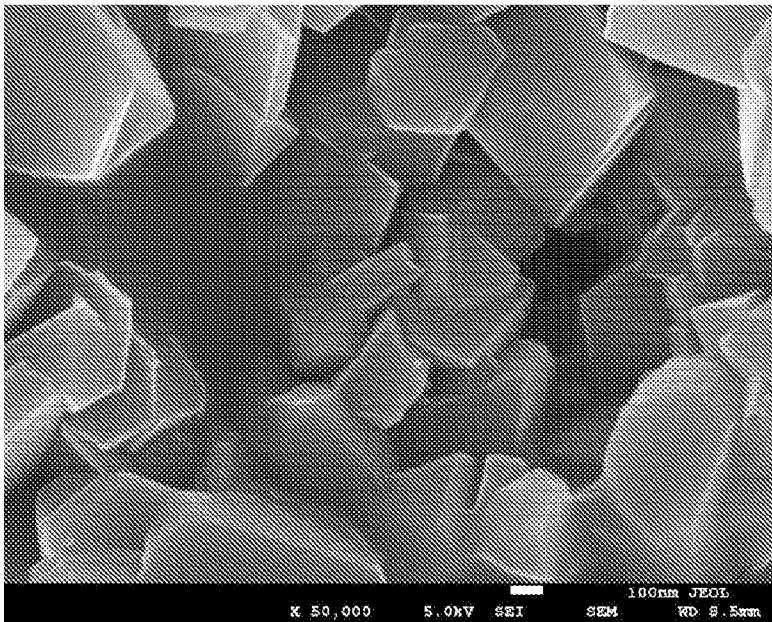


图 2

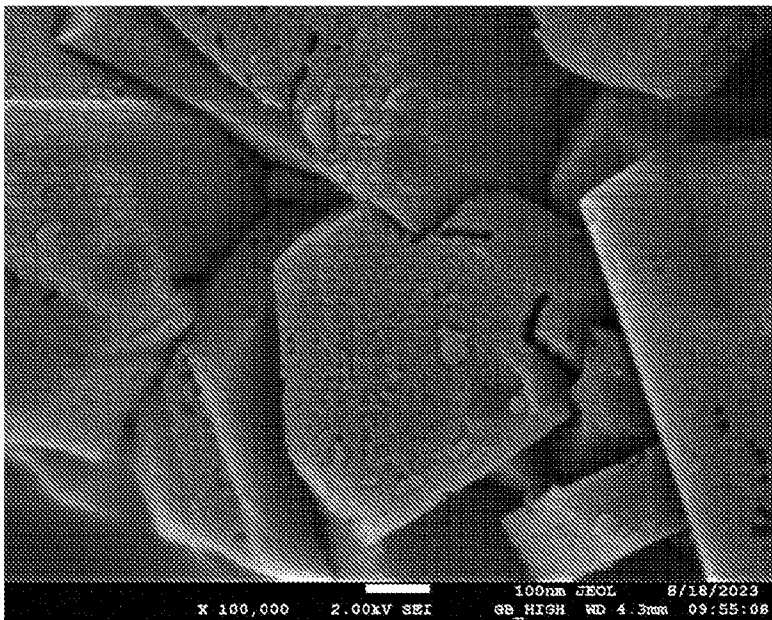


图 3

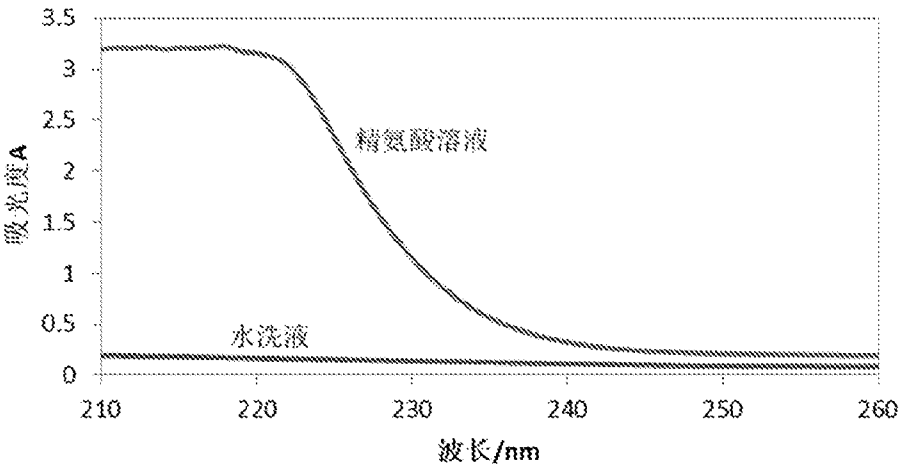


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/130903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08(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)

IPC:B01J29/-, C10G45/-

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)

CNABS, CNTXT, DWPI, USTXT, WOTXT, EPTXT, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 中国石油天然气股份有限公司, 葛少辉, 李荣观, 王燕, 侯远东, 郭荣, 雷俊伟, 张占全, 姜增琨, 徐华, 陈菲, Y 2w 分子筛, 脘基, 苄基, 巯基, 苯甲基, 苯甲醇, 苯氯甲烷, 氢巯基, 硫醇, 硫酚, 硫代羧酸, 精氨酸, 苯丙氨酸, 甲硫氨酸, 盐酸乙脘, 苄脘盐酸盐, 甲脘基硫代, 氨基酸, 改性, 酸 5d 改性, 加氢裂化, 催化剂, Y 2w molecular sieve, amidino, benzyl, sulfhydryl, benzyl alcohol, dichloromethane, sulfhydryl, thiol, thiophenol, thiocarboxylic acid, arginine, phenylalanine, methionine, acetamidine hydrochloride, benzamidine hydrochloride, carbamimidoylthio, amino acid, modified, acid 5d modified, hydrocracked, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111701623 A (NANKAI UNIVERSITY et al.) 25 September 2020 (2020-09-25) description, paragraphs 7-50	1-11
X	CN 112337503 A (SHANDONG NHU VITAMIN CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) description, paragraphs 4-27	1-11
A	CN 116162048 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 26 May 2023 (2023-05-26) description, paragraphs 5-18	1-11
A	CN 111097484 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 05 May 2020 (2020-05-05) description, paragraphs 6-20	1-11
A	US 2021207042 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO. et al.) 08 July 2021 (2021-07-08) description, paragraphs 106-109	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“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)
“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2025

Date of mailing of the international search report

06 February 2025

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/130903

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111701623	A	25 September 2020	WO	2021258952	A1	30 December 2021
				CN	111701623	B	24 March 2023
CN	112337503	A	09 February 2021	None			
CN	116162048	A	26 May 2023	None			
CN	111097484	A	05 May 2020	None			
US	2021207042	A1	08 July 2021	EP	4087907	A1	16 November 2022
				US	11098256	B2	24 August 2021
				JP	2023510273	A	13 March 2023
				KR	20220125266	A	14 September 2022
				WO	2021141958	A1	15 July 2021
				US	2021207042	A1	08 July 2021
				CN	114929842	A	19 August 2022
				SA	522433135	A	01 September 2022
				CN	114929842	B	03 September 2024

A. 主题的分类

B01J 29/08(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)

IPC:B01J29/-, C10G45/-

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))

CNABS, CNTXT, DWPI, USTXT, WOTXT, EPTXT, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, 中国石油天然气股份有限公司,葛少辉,李荣观,王燕,侯远东,郭荣,雷俊伟,张占全,姜增琨,徐华,陈菲, Y 2w 分子筛, 脒基, 苄基, 巯基, 苯甲基, 苯甲醇, 苯氯甲烷, 氢硫基, 硫醇, 硫酚, 硫代羧酸, 精氨酸, 苯丙氨酸, 甲硫氨酸, 盐酸乙脒, 苄脒盐酸盐, 甲脒基硫代, 氨基酸, 改性, 酸 5d 改性, 加氢裂化, 催化剂, Y 2w molecular sieve, amidino, benzyl, sulfhydryl, benzyl alcohol, dichloromethane, sulfhydryl, thiol, thiophenol, thiocarboxylic acid, arginine, phenylalanine, methionine, acetamidine hydrochloride, benzamidine hydrochloride, carbamimidoylthio, amino acid, modified, acid 5d modified, hydrocracked, catalyst

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
X	CN 111701623 A (南开大学等) 2020年9月25日 (2020 - 09 - 25) 说明书第7-50段	1-11
X	CN 112337503 A (山东新和成维生素有限公司) 2021年2月9日 (2021 - 02 - 09) 说明书第4-27段	1-11
A	CN 116162048 A (万华化学集团股份有限公司) 2023年5月26日 (2023 - 05 - 26) 说明书第5-18段	1-11
A	CN 111097484 A (中国石油化工股份有限公司等) 2020年5月5日 (2020 - 05 - 05) 说明书第6-20段	1-11
A	US 2021207042 A1 (SAUDI ARABIAN OIL CO. et al.) 2021年7月8日 (2021 - 07 - 08) 说明书第106-109段	1-11

☐ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2025年1月24日

国际检索报告邮寄日期

2025年2月6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

王丹

电话号码 (+86) 010-53962754

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/130903

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	111701623	A	2020年9月25日	WO	2021258952	A1	2021年12月30日
				CN	111701623	B	2023年3月24日
CN	112337503	A	2021年2月9日	无			
CN	116162048	A	2023年5月26日	无			
CN	111097484	A	2020年5月5日	无			
US	2021207042	A1	2021年7月8日	EP	4087907	A1	2022年11月16日
				US	11098256	B2	2021年8月24日
				JP	2023510273	A	2023年3月13日
				KR	20220125266	A	2022年9月14日
				WO	2021141958	A1	2021年7月15日
				US	2021207042	A1	2021年7月8日
				CN	114929842	A	2022年8月19日
				SA	522433135	A	2022年9月1日
				CN	114929842	B	2024年9月3日