

一种含稀土的 Y 型分子筛及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种含稀土的 Y 型分子筛及其制备方法。

背景技术

流化催化裂化(FCC)是石油炼制过程中非常重要的工艺过程。在中国,约 70-80%的汽油来自于催化裂化过程。随着环境意识的增强,环保法规以及排放标准的不断出台,对 FCC 汽油质量的限制越来越严格,特别是对于烯烃含量的限制也越发苛刻。因此具有降烯烃能力的催化裂化催化剂的研发一直受到研究人员的重视。

目前广泛用于降低汽油烯烃含量的活性组元多为含稀土的 Y 型分子筛,例如参见 CN1317547A, CN1506161A, CN101537366A, CN1436727A, CN1382631A, CN101823726A, CN100344374C, CN1053808A, CN1069553C, CN1026225C, CN101147875A。

CN101147875A 公开了一种催化裂化催化剂,其包含高稀土超稳 Y 型分子筛,所述高稀土超稳 Y 型分子筛是这样制备的:使用超稳 Y 型沸石作为原料,将超稳 Y 型沸石与酸混合,将混合物搅拌,洗涤,过滤后,向其中加入稀土盐溶液进行交换,再将混合物洗涤,过滤并干燥;所述高稀土超稳 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中的稀土含量的乘积值不大于 40。

含稀土的 Y 型分子筛可以采用一交一焙(一次离子交换和一次高温焙烧,例如参见, CN1436727A, CN101823726A 和 CN100344374C),或者二交二焙(即两次液相稀土离子交换和两次高温焙烧,例如参见,二交二焙: CN1506161A 和 CN101537366A)工艺制备。

无论采用现有技术中的二交二焙工艺还是一交一焙工艺,在制备含稀土的 Y 型分子筛中,产物中的稀土含量通常低于投入的总稀土量。即使有更多的稀土离子定位于小笼中,但不可避免的会有部分稀土离子仍存在于超笼中。超笼中的稀土离子会在后续的洗涤过程中被反洗下来,造成稀土流失,导致稀土利用率的降低。

目前工业上为节约生产成本提高生产效率,在制备高稀土含量的 Y 型分子筛时,多采用二交一焙工艺,即在一焙后再进行一次稀土交换但不

进行二次焙烧。由于缺少二次焙烧过程，稀土离子不能得到有效迁移，大部分仍处于超笼中，在后续洗涤过程中易被反洗下来，同样会导致稀土利用率降低。

发明内容

因此，本发明的目的之一是在现有技术的基础上，针对现有技术的不足，提供一种有别于现有技术，具有更好结构和活性稳定性的、稀土利用率更高的 Y 型分子筛。目的之二是提供一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法，生产流程更加优化、生产成本更低，得到的含稀土的 Y 型分子筛结构和活性稳定性更好、稀土利用率更高。

本发明发明人在大量含稀土的 Y 型分子筛制备试验的基础上发现，对 NaY 分子筛进行两交两焙并且结合沉积稀土的工艺，所得含稀土的 Y 型分子筛产品，具有特别的物化性能，其稀土利用率和分子筛结构稳定性优于现有技术。特别是在大量的实验数据基础上意外发现，所得的含稀土的 Y 型分子筛产品的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中的稀土含量($RE_2O_3\%$)之间存在特定关系，且有别于现有技术。基于此，形成本发明。

在本发明的一个方面中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于，稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，优选地 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，优选地 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，优选地 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，例如大于 45%。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法。该制备方法是经过二交二焙，结合沉积稀土的过程。

具体来说，本发明提供了下述技术方案

1. 一种含稀土的 Y 型分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，如 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，如 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，如 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48，优选大于 55。

2. 按照技术方案 1 的含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于该分子筛在经过 800°C、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%, 优选 45%。

3. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法, 包括以下步骤:

5 (1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2)对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

10 (3)然后将或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后, 再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

15 (4)对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

4. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法, 包括以下步骤:

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

20 (2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后, 进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3)然后将或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

25 (4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后, 进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

5. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法, 包括以下步骤:

30 (1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后, 进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理, 过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗, 干燥, 进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

6. 根据技术方案 3-5 中任一项的方法, 其中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

7. 根据技术方案 3-5 中任一项的方法, 其中在步骤(1)中,

稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、
10 优选 0.07-0.12, 铵盐(以氯化铵计)与稀土溶液(以氧化稀土计)的重量比例为 0-10, 优选 0-5, 例如 0.2-3, 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物, pH 被调节为 3.0-5.0, 水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15, 所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时,
15 例如 0.5-1.5 小时。

8. 根据技术方案 3-5 中任一项的方法, 其中在步骤(2)中,

所说的第一次焙烧处理, 是在 500-650°C, 例如 530-630°C, 如 550-620°C, 0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。

20 9. 根据技术方案 3-5 中任一项的方法, 其中在步骤(3)中,

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例, 按分子筛(干基):铵盐:水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选
25 1:(0.1-0.4):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说, 接触处理
30 在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例, 按分子筛(干基):酸:水的重量比计, 为 1: (0.03-0.2): (5-30)、优选 1:

(0.05-0.1):(8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的酸可以为无机酸或者有机酸, 无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物, 有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物; 优选有机酸如草酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理来说, 接触处理在室温至 100°C 、优选 $60-80^\circ\text{C}$ 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例, 按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15); 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

10. 根据技术方案 9 的方法, 其中在步骤(3)中所述的接触处理后, 通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9, 更优选 7.5-8.2。

11. 根据技术方案 10 的方法, 其中所说的碱性液体可以选自氨水、水玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

12. 根据技术方案 3-5 中任一项的方法, 其中在步骤(4)中, 所说的第二次焙烧处理, 是在 $500-650^\circ\text{C}$ 、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。

附图说明

图 1 为根据实施例 1 制备的含稀土的 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图。

图 2 为根据对比例 1 制备的含稀土的 Y 型分子筛的 X 射线衍射谱图。

具体实施方式

在本发明中, 稀土原料的利用效率可以由稀土利用率表明。稀土利用率是指以重量计, 产品中以氧化稀土(RE_2O_3)计的稀土数量与以氧化稀土(RE_2O_3)计的理论稀土投料量的比值(以百分数的形式)。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛, 其稀土利用率大于 98%。

在本发明中所说的骨架硅铝原子比是本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛中硅与铝的原子摩尔比。测定硅铝比有多种方法, 如由 X 射线衍射测定晶胞参数计算得出硅铝比, 或者通过红外光谱法来测定硅铝比, 还可

以通过核磁共振(NMR)测量并计算骨架硅铝原子比。在本发明中采用 NMR 测量并计算骨架硅铝原子比。在本发明中所说的分子筛的硅铝比均指的是分子筛的骨架硅铝原子比。

对于含稀土的 Y 型分子筛，其 X 射线衍射谱图中， $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰可用于表征小笼中的稀土分布情况， I_1 表示其峰强度， $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰可用于表征超笼中的稀土分布情况， I_2 表示其峰强度，两者的比值可用于表征稀土离子由超笼向小笼中的迁移程度。在本发明中，峰强度是指扣除基线的峰的强度（换言之，峰强度是指相对于出峰面的相对强度）。例如，某种含稀土的分子筛的 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)为 5，该分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量为 10%，则该乘积值为 50。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 X 射线衍射谱图中的 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。在本发明中，不限制该乘积值的上限，例如，上限可以为 200，如 100。在本发明优选的实施方案中，该乘积值的范围为 48-200，如 48-100。更进一步优选地，该乘积值大于 55，大于 60，大于 70，例如 55-200，如 55-90。

在本发明中所说的结晶保留度为老化处理后与老化处理前样品的结晶度比值，其中老化处理包括：将分子筛与氯化铵溶液混合交换，将其中 Na_2O 含量洗至 0.3 重%以下，过滤干燥后，在 800°C 、100%水蒸气的条件下处理 17 小时；若分子筛的 Na_2O 含量低于 0.3 重%的话，则不进行交换、过滤和干燥，直接在 800°C 、100%水蒸气的条件下处理 17 小时。

在本发明的一个方面中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于，稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%，优选地 11-23 重%，晶胞常数为 2.440-2.472nm，优选地 2.450-2.470nm，结晶度为 35-65%，优选地 40-60%，骨架硅铝原子比为 2.5-5.0，该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C 、100%水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%，例如大于 45%。

在本发明的另一个方面中，本发明提供了一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法。该制备方法是经过二交二焙，结合沉积稀土的过程。

在本发明的一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

5 (2)对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后，再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理，再调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(4)对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理，得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

15 在本发明的另一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后，进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

20 (3)然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10，或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理，再调节混合物的 pH 值为 6-10，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

25 (4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后，进行第二次焙烧处理，得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

在本发明的另一种实施方案中，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法包括以下步骤：

30 (1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后，进行第一次焙烧处理，得到含稀土和钠的 Y 型分子筛；

(3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理,过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗,干燥,进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

本发明提供的制备方法中,原料 NaY 分子筛的骨架硅铝原子比优选大于 2.5 且结晶度大于 80%。

本发明提供的制备方法中,铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(1)中,稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、优选 0.07-0.12,铵盐(以氯化铵计)与稀土溶液(以氧化稀土计)的重量比例为 0-10,优选 0-5,例如 0.2-3,所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物, pH 被调节为 3.0-5.0,水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15,所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时,例如 0.5-1.5 小时。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(2)中,所说的第一次焙烧处理,是在 500-650°C,例如 530-630°C,如 550-620°C, 0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。焙烧处理可促使稀土离子从分子筛超笼向小笼中迁移,其中第一次焙烧处理优选的实施方式是在 1-100%、优选 20-100%、更优选 100%水蒸气条件下进行。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(3)中,对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说,接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时,例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时,其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例,按分子筛(干基):铵盐:水的重量比计,为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(8-15);随后添加的稀土溶液的量是这样的,使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2,例如,0.02-0.12;所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说,接触处理

在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时，例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例，按分子筛(干基):酸:水的重量比计，为 1: (0.03-0.2): (5-30)、优选 1: (0.05-0.1): (8-15)；随后添加的稀土溶液的量是这样的，使得稀土溶液
5 中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2，例如，0.02-0.12；所说的酸可以为无机酸或者有机酸，无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物，有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物；

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理来说，接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时，
10 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时，其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例，按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计，为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15)；所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、
15 碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物；

在上述接触处理后，通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9，更优选 7.5-8.2，使稀土离子全部沉淀形成稀土氢氧化物，即沉积稀土的过程。时间不受特别地限制，例如可以为 5 分钟至 2 小时，例如 10 分钟至 60 分钟，10 分钟至 30 分钟。所说的碱性液体可以选
20 自氨水、水玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

在上述含稀土的 Y 型分子筛的制备方法的步骤(4)中，所说的第二次焙烧处理，是在 500-650°C、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。其中第二次焙烧处理优选的实施方式是在 1-100%、优选 20-100%、更优选 100%水蒸气条件下进行。

在上述步骤 (1) 至 (4) 的描述中所列出的各种条件 (包括优选条件和举例条件) 可以进行组合，所得到的技术方案在本发明的范围内。

本发明提供的制备方法中，稀土选自镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)和钇(Y)，优选地，稀土选自镧(La)和铈(Ce)。稀土原料以可溶性盐如硝酸盐和盐酸盐的形式提供。稀土原料可以是单一
30 稀土元素组成的氯化稀土或硝酸稀土，如氯化镧、硝酸镧、氯化铈或硝酸铈等，也可以是不同稀土元素比例的混合稀土，如富铈型或富镧型混合稀

土。例如，所说的稀土溶液可以是含选自硝酸镧、硝酸铈、氯化镧、氯化铈、硝酸混合稀土和氯化混合稀土中的一种或多种的溶液，其中硝酸混合稀土是指 $(RE_{x1}RE_{x2}\dots RE_{xn})(NO_3)_3$ ，其中 RE_{x1} 、 RE_{x2} 、...、 RE_{xn} 是指稀土元素，其中 n 是大于或等于 2 的整数， $x1+x2+\dots+xn$ 的和等于 1；氯化混合稀土(亦称为氯化稀土)是指 $(RE_{y1}RE_{y2}\dots RE_{yn})Cl_3$ ，其中 RE_{y1} 、 RE_{y2} 、...、 RE_{yn} 是指稀土元素，其中 n 是大于或等于 2 的整数， $y1+y2+\dots+yn$ 的和等于 1。

本发明提供制备方法中，通过一次液相稀土离子交换和一次固相稀土离子迁移过程制备含稀土的 Y 型分子筛。采用稀土交换与稀土沉积并结合二次焙烧处理过程，保证稀土不发生流失且稀土离子可由超笼迁移到小笼中。该制备过程可以灵活调变并精确控制稀土含量，操作简便。进一步地，在使用铵盐进行二次交换的情况下，在与铵盐接触处理后、沉积稀土过程之前可以不进行过滤，既缩短了制备流程，又进一步减少了稀土流失。根据本发明的方法，稀土利用率更高达 98% 以上，有效节约了稀土资源，并进一步降低了生产成本。

现有技术(例如 CN1053808A、CN100344374C、常规工业二交二焙方法)得到的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100% 水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度小于 40%。有别于此，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛在 800°C、100% 水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度更高，例如大于 40%，如大于 45%，说明其结构稳定性好。因此，与现有技术相比，本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛，结构稳定性好。本发明提供的含稀土的 Y 型分子筛具有优良的活性稳定性(更高的轻油微反 MA 值)，当其作为催化剂活性组分时，可减少分子筛在催化剂中的用量，降低催化剂生产成本。

实施例

下面通过实施例对本发明作进一步说明，但并不因此而限制本发明。

在本发明中，分子筛的化学组成用 X 射线荧光法测定(参见《石油化工分析方法(RIPP 实验方法)》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版)。

分子筛的物相(如晶胞常数)及结晶度数据采用 X 射线衍射法测定，采用 RIPP145-90 和 RIPP146-90 标准方法(见《石油化工分析方法(RIPP 试验方法)》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年版)。

分子筛的骨架硅铝原子比通过核磁共振(NMR)测量并计算得到。

轻油微反活性(MA)参照 RIPP92-90 标准方法测定。

在实施例及对比例中,所用的原料是市售可得的并且规格如下:

NaY 分子筛:工业级,购自中国石化催化剂分公司,齐鲁催化剂厂;

氯化稀土:工业级,购自中国石化催化剂分公司齐鲁公司,镧(按

5 La₂O₃ 计) 铈(按 Ce₂O₃ 计) 质量比为 55:45;

其他:化学纯。

实施例 1

取 2.6 千克 NaY 分子筛(齐鲁催化剂厂,灼减 22.5 重%,硅铝比 2.7,结晶度 88%,下同)和 15 千克去离子水混合打浆,加入 1.0 升浓度
10 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.24 千克氯化铵固体,搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 4.0,继续交换 1.5 小时,过滤、水洗、干燥后,在 100%水蒸气条件下于 550°C 焙烧 2 小时,得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-A1, Y-A1 的化学组成为氧化钠 5.1 重%,氧化稀土 7.8 重%。然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.2: 10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小
15 时,然后加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液,搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.5 并继续搅拌 10 分钟,过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时,得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品,记为 Y-A。

Y-A 的 X 射线衍射谱图示于图 1 中。

20 Y-A 中氧化钠 1.5 重%,氧化稀土 11.9 重%,结晶度 50.1%,晶胞常数 2.458nm,骨架硅铝原子比 3.5。其 2 θ =11.8 $\pm$ 0.1°峰的强度 I₁ 与 2 θ =12.3 $\pm$ 0.1°峰的强度 I₂ 的比值(I₁/I₂)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 90.0。

实施例 2

25 取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆,加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体,搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8,继续交换 1 小时,过滤、水洗、干燥后,在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时,得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-B1, Y-B1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%,氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.3: 10 的比例打浆并于 60°C 交换 0.5
30 小时,然后加入 0.13 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液,搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.8 并继续搅拌 10 分钟,过滤水洗、干燥后在空气气

氛下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-B。

Y-B 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-B 中氧化钠 1.5 重%, 氧化稀土 11.9 重%, 结晶度 50.6%, 晶胞常
5 数 2.463nm, 骨架硅铝原子比 2.9。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 54.1。

实施例 3

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆, 加入 1.25 升浓
10 度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在 50%水蒸气条件下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-C1, Y-C1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%, 氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.15: 12 的比例打浆并于 75°C 交
15 换 1 小时, 再加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-C。

Y-C 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

20 Y-C 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 13.9 重%, 结晶度 48.8%, 晶胞常数 2.465nm, 骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 55.6。

实施例 4

25 取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆, 加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在空气气氛下于 600°C 焙烧 1.5 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-D1, Y-D1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%, 氧化稀土 9.9 重%;
30 然后按分子筛: NH₄Cl: RE₂O₃: H₂O=1: 0.15: 0.06: 12 的比例将 Y-D1 与氯化铵及浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液混合打浆并于 75°C 交换 1 小时, 然后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、

干燥后在 100%水蒸气下于 570°C 焙烧 3 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-D。

Y-D 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-D 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 16.0 重%, 结晶度 46.6%, 晶胞常数 2.467nm, 骨架硅铝原子比 3.0。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 57.2。

实施例 5

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆, 加入 1.5 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在 100%水蒸气条件下于 600°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-E1, Y-E1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%, 氧化稀土 11.9 重%; 然后按分子筛: NH₄Cl: H₂O=1: 0.3: 10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小时, 再加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液, 搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.9 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、干燥后在 80%水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-E。

Y-E 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-E 中氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 17.9 重%, 结晶度 45.2%, 晶胞常数 2.467nm, 骨架硅铝原子比 3.2。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 62.6。

实施例 6

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆, 加入 1.5 升浓度 160gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液, 搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5, 继续交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 在空气气氛下于 620°C 焙烧 2 小时, 得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 Y-F1, Y-F1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%, 氧化镧 11.9 重%; 然后按分子筛: NH₄Cl: La₂O₃: H₂O=1: 0.18: 0.10: 12 的比例将 Y-F1 与氯化铵及氯化镧溶液混合打浆并于 65°C 交换 1 小时, 最后加入氨水调节浆液 pH 至 8.2 并继续搅拌 10 分钟, 过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 620°C 焙烧 3 小时, 得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品, 记为 Y-F。

Y-F 的 X 射线衍射谱图特征同图 1。

Y-F 中氧化钠 1.5 重%，氧化镧 22.0 重%，结晶度 41.3%，晶胞常数 2.470nm，骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 70.1。

实施例 11

取 2.6 千克 NaY 分子筛（齐鲁催化剂厂，灼减 22.5 重%，硅铝比 2.7，结晶度 88%，下同）和 15 千克去离子水混合打浆，加入 1.0 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.24 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 4.0，继续交换 1.5 小时，过滤、水洗、干燥后，在 100%水蒸气条件下于 550℃ 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-A1，YY-A1 的化学组成为氧化钠 5.1 重%，氧化稀土 7.8 重%。然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.2：10 的比例打浆并于 70℃ 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.5 并继续搅拌 10 分钟，任

10 选地过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 600℃ 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-A。

YY-A 中氧化钠 1.5 重%，氧化稀土 11.8 重%，结晶度 50.3%，晶胞常数 2.458nm，骨架硅铝原子比 3.5。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 89.7。

实施例 12

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 80℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在空气气氛下于 570℃ 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-B1，YY-B1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛：HCl：H₂O=1：0.05：10 的比例打浆并于 60℃ 交换 0.5 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.13 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.8 并继续搅拌 10 分钟，任

25 选地过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570℃ 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-B。

YY-B 中氧化钠 1.5 重%，氧化稀土 11.9 重%，结晶度 50.6%，晶胞常数 2.463nm，骨架硅铝原子比 2.9。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 48.8。

5 实施例 13

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在 50%水蒸气条件下于 570°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-C1，YY-C1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%。然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.15：12 的比例打浆并于 75°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.27 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在空气气氛下于 570°C 焙烧 2 小时，得到本发明
15 所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-C。

YY-C 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 13.9 重%，结晶度 48.8%，晶胞常数 2.465nm，骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 55.6。

20 实施例 14

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 18 千克去离子水混合打浆，加入 1.25 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液及 0.12 千克氯化铵固体，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.8，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在空气气氛下于 600°C 焙烧 1.5 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-D1，YY-D1 的化学组成为氧化钠 4.9 重%，氧化稀土 9.9 重%；然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.15：12 的比例打浆并于 75°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入水玻璃调节浆液 pH 至 8.0 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在 100%水蒸气下于 570°C 焙烧 3 小时，得到本发明
25 30 发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-D。

YY-D 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 15.9 重%，结晶度 46.9%，晶胞常数 2.466nm，骨架硅铝原子比 3.0。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与

$2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 57.2。

实施例 15

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆，加入 1.5 升浓度 160gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在 100% 水蒸气条件下于 600°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-E1，YY-E1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%，氧化稀土 11.9 重%；然后按分子筛：NH₄Cl：H₂O=1：0.3：10 的比例打浆并于 70°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.4 升浓度 300gRE₂O₃/L 的氯化稀土溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 7.9 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在 80% 水蒸气下于 600°C 焙烧 2 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-E。

YY-E 中氧化钠 1.3 重%，氧化稀土 17.9 重%，结晶度 45.2%，晶胞常数 2.467nm，骨架硅铝原子比 3.2。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 62.6。

实施例 16

取 2.6 千克 NaY 分子筛和 20 千克去离子水混合打浆，加入 1.5 升浓度 160gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液，搅匀后升温至 75°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 至 3.5，继续交换 1 小时，过滤、水洗、干燥后，在空气气氛下于 620°C 焙烧 2 小时，得到一交一焙含稀土和钠的 Y 型分子筛 YY-F1，YY-F1 的化学组成为氧化钠 4.8 重%，氧化镧 11.9 重%；然后按分子筛：草酸：H₂O=1：0.08：12 的比例打浆并于 65°C 交换 1 小时，过滤水洗后，重新打浆并加入 0.67 升浓度 300gLa₂O₃/L 的氯化镧溶液，搅匀后加入氨水调节浆液 pH 至 8.2 并继续搅拌 10 分钟，任选地过滤水洗、干燥后在 100% 水蒸气下于 620°C 焙烧 3 小时，得到本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛成品，记为 YY-F。

YY-F 中氧化钠 1.5 重%，氧化镧 21.9 重%，结晶度 41.7%，晶胞常数 2.470nm，骨架硅铝原子比 3.1。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 (I_1/I_2) 与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 70.1。

对比例 1

本对比例是按照 CN1053808A 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 1.75 升氯化稀土溶液(160gRE₂O₃/L)和 30 5 千克去离子水混合, 调节浆液 pH 至 3.5 并于 90°C 交换 1 小时, 过滤、水洗, 将滤饼放入管式焙烧炉中升温至 200°C 时通入水蒸气, 继续升温至 550°C 焙烧 2 小时, 将所得分子筛与(NH₄)₂SO₄ 和 H₂O 按 1: 0.2: 40 的比例打浆并于 60°C 交换 15 分钟, 过滤干燥得对比样品, 记为 DB-1。

DB-1 的 X 射线衍射谱图示于图 2 中。

10 DB-1 的化学组成为氧化钠 1.3 重%, 氧化稀土 12.1 重%, 结晶度 56.7%, 晶胞常数 2.468nm, 骨架硅铝原子比 4.2。其 2θ=11.8±0.1°峰的强度 I₁ 与 2θ=12.3±0.1°峰的强度 I₂ 的比值(I₁/I₂)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 15.7。

对比例 2

15 本对比例按照常规二交二焙方法制备含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 3.0 升氯化稀土溶液(160gRE₂O₃/L)和 20 千克去离子水混合, 90°C 下交换 1 小时, 过滤、水洗、干燥后, 于 520°C 空气气氛下焙烧 2 小时, 将所得分子筛再与氯化稀土溶液和 H₂O 按 1:0.12: 10 的比例打浆并于 90°C 交换 1 小时, 过滤干燥再次进行焙烧处理(焙烧 20 温度: 520°C 和焙烧时间: 2 小时)得到对比样品, 记为 DB-2。

DB-2 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-2 的化学组成为氧化钠 1.9 重%, 氧化稀土 18.2 重%, 结晶度 43.6%, 晶胞常数 2.469nm, 骨架硅铝原子比 2.7。其 2θ=11.8±0.1°峰的强度 I₁ 与 2θ=12.3±0.1°峰的强度 I₂ 的比值(I₁/I₂)与分子筛中以氧化稀土计的稀 25 土重量百分含量的乘积值为 16.4。

对比例 3

本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合并升温至 90°C, 加入 30 0.3 千克硫酸铵并用盐酸调节 pH 至 3.5-4.0, 交换 1 小时后过滤, 滤饼加水 20 千克, 再加入 2.87 升氯化稀土溶液(160gRE₂O₃/L)打浆, 盐酸调节 pH 至 3.5-5.5, 于室温下搅拌 1 小时, 再加入氨水搅拌 5 分钟, 水洗干燥

后,在重量空速 0.1 时^{-1} 的水蒸气下 540°C 焙烧 1.5 小时;将焙烧后的分子筛在 60°C 用氯化铵溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟,干燥得到对比样品,记为 DB-3。

DB-3 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

5 DB-3 的化学组成为氧化钠 0.2 重%,氧化稀土 20.6 重%,结晶度 50.7%,晶胞常数 2.472nm ,骨架硅铝原子比 3.7。其 $2\theta=11.8\pm 0.1^{\circ}$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^{\circ}$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 26.8。

对比例 4

10 本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合打浆,再加入 1.63 升氯化稀土溶液($160\text{gRE}_2\text{O}_3/\text{L}$), 60°C 下搅拌 5 分钟后用盐酸调节 pH 至 3.5-5.5 之间,继续搅拌 1 小时后,加入氨水搅拌 5 分钟过滤,水洗干燥后,
15 在重量空速 0.2 时^{-1} 的水蒸气下 600°C 焙烧 1.5 小时;将焙烧后的分子筛在 90°C 用氯化铵溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟,干燥得到对比样品,记为 DB-4。

DB-4 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-4 的化学组成为氧化钠 0.8 重%,氧化稀土 11.8 重%,结晶度 56.5%,
20 晶胞常数 2.465nm ,骨架硅铝原子比 3.3。其 $2\theta=11.8\pm 0.1^{\circ}$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^{\circ}$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 40.1。

对比例 5

25 本对比例是按照 CN100344374C 中所述方法制备的含稀土的 Y 型分子筛。

将 2.6 千克 NaY 分子筛与 20 千克去离子水混合打浆,再加入 2.19 升氯化稀土溶液($160\text{gRE}_2\text{O}_3/\text{L}$), 60°C 下搅拌 5 分钟后用盐酸调节 pH 至 3.5-5.5 之间,继续搅拌 1 小时后,加入氨水搅拌 5 分钟过滤,水洗干燥后,在空气氛围下 550°C 焙烧 1.5 小时;将焙烧后的分子筛在 60°C 用氯化铵
30 溶液以按分子筛:铵盐:水的 1:0.1:10 的比例洗涤 10 分钟,干燥得到对比样品,记为 DB-5。

DB-5 的 X 射线衍射谱图特征同图 2。

DB-5 的化学组成为氧化钠 1.0 重%，氧化稀土 15.7 重%，结晶度 52.9%，晶胞常数 2.467nm，骨架硅铝原子比 3.6。其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值(I_1/I_2)与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值为 30.9。

5 实施例 21

本实施例总结了实施例 1-6 与 11-16 和对比例 1-5 的含稀土的 Y 型分子筛的稀土利用率数据，列于表 1 中。

表 1

分子筛样品	理论 RE_2O_3 投料量/%	产品中 RE_2O_3 含量/%	稀土利用率/%
Y-A	12.0	11.9	99.2
Y-B	12.0	11.9	99.2
Y-C	14.0	13.9	99.3
Y-D	16.0	16.0	100
Y-E	18.0	17.9	99.4
Y-F	22.0	22.0	100
YY-A	12.0	11.8	98.3
YY-B	12.0	11.9	99.2
YY-C	14.0	13.9	99.3
YY-D	16.0	15.9	99.4
YY-E	18.0	17.9	99.4
YY-F	22.0	21.9	99.5
DB-1	14.0	12.1	86.4
DB-2	24.0	18.2	75.8
DB-3	23.0	20.6	89.6
DB-4	13.0	11.8	90.7
DB-5	17.5	15.7	89.7

10 由表 1 可见，实施例提供的分子筛的稀土利用率均在 98% 以上，而对比例中稀土利用率较低，对比例 2 的稀土利用率仅 75% 左右，其他对比例的利用率稍高，但基本在 90% 以下。采用本发明的二交二焙及沉积稀土的工艺有效提高了稀土利用率，减少了稀土资源的浪费。

实施例 22

本实施例用以说明本发明所提供的含稀土的 Y 型分子筛在经 800°C 、

100%水蒸气条件下老化处理 17 小时后的物化数据。

将上述实施例及对比例中的分子筛与氯化铵溶液混合交换，将其中的 Na_2O 含量洗至 0.3 重%以下，过滤干燥后，在 800°C 、100%水蒸气条件下老化处理 17 小时，进行物化表征并测定轻油微反活性 MA。

5 轻油微反评价条件：分子筛装量 2g，原料油为大港直馏轻柴油，进油量 1.56g，反应温度 460°C 。

结果见表 2。

表 2

分子筛样品	RE_2O_3 含量/%	晶胞/nm	结晶保留度/%	MA
Y-A	11.8	2.436	45.7	63.3
Y-B	11.9	2.436	45.9	63.3
Y-C	13.8	2.438	46.0	65.0
Y-D	15.9	2.439	47.0	67.2
Y-E	17.9	2.441	47.8	70.0
Y-F	21.9	2.445	46.3	72.1
YY-A	11.7	2.436	45.4	63.0
YY-B	11.8	2.436	45.9	63.0
YY-C	13.8	2.438	46.0	65.0
YY-D	15.9	2.439	46.3	67.0
YY-E	17.9	2.441	47.8	70.0
YY-F	21.8	2.445	46.0	72.0
DB-1	11.8	2.433	27.1	56.1
DB-2	17.1	2.438	35.0	65.2
DB-3	19.5	2.441	39.6	68.0
DB-4	11.3	2.433	34.9	56.4
DB-5	14.9	2.436	38.4	63.0

10 由表 2 可见，实施例中所述分子筛经过铵交洗钠后稀土含量基本没有变化，说明稀土离子主要定位于分子筛小笼中，不会被反交换下来，处于小笼中的稀土离子对分子筛结构具有显著的稳定作用，结晶保留度超过 45%以上，轻油活性高于稀土含量相当的对比如。

权 利 要 求 书

1. 一种含稀土的 Y 型分子筛, 其稀土含量以氧化稀土计为 10-25 重%, 如 11-23 重%, 晶胞常数为 2.440-2.472nm, 如 2.450-2.470nm, 结晶度为 35-65%, 如 40-60%, 骨架硅铝原子比为 2.5-5.0, 该分子筛 X 射线衍射谱图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值与分子筛中以氧化稀土计的稀土重量百分含量的乘积值大于 48, 优选大于 55。

2. 按照权利要求 1 的含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于该分子筛在经过 800°C、100% 水蒸气老化处理 17 小时后的结晶保留度大于 40%, 优选 45%。

3. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法, 包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2) 对步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3) 然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理后, 再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4) 对步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛进行第二次焙烧处理, 得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

4. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法, 包括以下步骤:

(1) 将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2) 使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后, 进行第一次焙烧处理, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3) 然后或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理后在不过滤的情况下再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10, 或者将步骤(2)中得到的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处理, 再调节混合物的 pH 值为 6-10, 得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤和水洗、干燥后,进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

5. 一种制备含稀土的 Y 型分子筛的方法,包括以下步骤:

(1)将 NaY 分子筛与稀土溶液或稀土溶液与铵盐的混合溶液进行接触处理而得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(2)使步骤(1)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛经过滤、水洗、干燥后,进行第一次焙烧处理,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(3)然后将步骤(2)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液或酸溶液接触处理,过滤后再与稀土溶液混合并调节混合物的 pH 值为 6-10,得到含稀土和钠的 Y 型分子筛;

(4)使步骤(3)中获得的含稀土和钠的 Y 型分子筛被任选地过滤和水洗,干燥,进行第二次焙烧处理,得到目标的含稀土的 Y 型分子筛。

6. 根据权利要求 3-5 中任一项的方法,其中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

7. 根据权利要求 3-5 中任一项的方法,其中在步骤(1)中,

稀土溶液以氧化稀土计与 NaY 分子筛干基的重量比例为 0.06-0.14、优选 0.07-0.12,铵盐(以氯化铵计)与稀土溶液(以氧化稀土计)的重量比例为 0-10,优选 0-5,例如 0.2-3,所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物, pH 被调节为 3.0-5.0,水筛重量比控制在 5-30、优选 7-15,所说的接触处理的过程是在室温(如 18-26°C)至 100°C、优选 70-95°C 下进行至少 0.3 小时、优选 0.5-3 小时,例如 0.5-1.5 小时。

8. 根据权利要求 3-5 中任一项的方法,其中在步骤(2)中,

所说的第一次焙烧处理,是在 500-650°C,例如 530-630°C,如 550-620°C, 0-100%水蒸气条件下焙烧处理至少 0.5 小时、优选 0.5-4.0 小时、1.0-4.0 小时或 1.5-3.0 小时。

9. 根据权利要求 3-5 中任一项的方法,其中在步骤(3)中,

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐溶液接触处理来说,接触处理在室温至 100°C、优选 60-80°C 下进行至少 0.3 小时,例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时,其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐溶液的比例,按分子筛(干基):铵盐:水的重量比计,为 1:(0.05-0.5):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(8-15);随后添加的稀土溶液的量是这样的,使得稀土溶液中的

稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用酸溶液接触处理来说, 接触处理
5 在室温至 100°C 、优选 $60-80^\circ\text{C}$ 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与酸溶液的比例, 按分子筛(干基):酸:水的重量比计, 为 1: (0.03-0.2): (5-30)、优选 1: (0.05-0.1): (8-15); 随后添加的稀土溶液的量是这样的, 使得稀土溶液中的稀土元素按氧化稀土(RE_2O_3)计与含稀土和钠的 Y 型分子筛按分子筛
10 干基计的重量比为 0.01-0.2, 例如, 0.02-0.12; 所说的酸可以为无机酸或者有机酸, 无机酸可以选自硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种的混合物, 有机酸可以选自草酸、乙酸、柠檬酸或酒石酸中的一种或多种的混合物; 优选有机酸如草酸、乙酸、柠檬酸和酒石酸;

对于将含稀土和钠的 Y 型分子筛用铵盐和稀土溶液的混合液接触处
15 理来说, 接触处理在室温至 100°C 、优选 $60-80^\circ\text{C}$ 下进行至少 0.3 小时, 例如 0.3-3.0 小时、0.5-3 小时或 0.5-1.5 小时, 其中含稀土和钠的 Y 型分子筛与铵盐和稀土溶液的比例, 按分子筛(干基):铵盐:氧化稀土(RE_2O_3):水的重量比计, 为 1:(0.05-0.5):(0.01-0.2):(5-30)、优选 1:(0.1-0.4):(0.02-0.12):(8-15); 所说的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵、
20 碳酸氢铵中的任一种或多种的混合物。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中在步骤(3)中所述的接触处理后, 通过加入碱性液体调节混合物的 pH 值为 6-10、优选 pH 值为 7-9, 更优选 7.5-8.2。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所说的碱性液体可以选自氨水、水
25 玻璃、偏铝酸钠或氢氧化钠中的任一种或多种的混合物。

12. 根据权利要求 3-5 中任一项的方法, 其中在步骤(4)中, 所说的第二次焙烧处理, 是在 $500-650^\circ\text{C}$ 、0-100%水蒸气条件下处理 0.5-4 小时、优选 1-3 小时。