

含稀土的 Y 型分子筛及其制备方法、含该分子筛的催化裂化催化剂

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,以及含该分子筛的催化裂化催化剂。

背景技术

催化裂化是当今炼油厂最重要的生产技术,催化裂化装置用于将重油和渣油转化为汽油、柴油和轻气体组分。

在工业中,催化裂化装置必须包括反应与催化剂高温再生两个部分,因此催化剂需要考虑催化活性、选择性等因素,相较于其他类型的分子筛,Y 型分子筛被更多用于裂化反应中,作为催化裂化催化剂活性组元,它在催化裂化催化剂中的主要作用是负责生产汽油范围分子产物。

稀土交换的稀土 Y 分子筛是催化裂化催化剂的高活性组元。

稀土 Y 分子筛中稀土离子由超笼向方钠石笼中迁移,并形成含氧桥的多核阳离子结构,增加了分子筛的酸中心在高温水热环境下的稳定性,提高了分子筛催化剂的裂化活性和活性稳定性,从而改善催化剂的重油转换活性和选择性。

但当 NaY 分子筛与稀土盐的水溶液进行离子交换时,直径约为 0.79 nm 的水合稀土离子很难通过 Y 分子筛六元环窗口(直径约为 0.26 nm)进入方钠石笼。

因此,在稀土 Y 分子筛制备过程中必须通过焙烧来除去围绕在稀土离子周围的水合层,使稀土离子可以进入方钠石笼中以至六角棱柱体内,同时这些笼内的钠离子也借助于焙烧过程迁移出来到超笼中,总之,焙烧的结果是加速了固态离子间的晶内交换,为分子筛在水溶液中与其他阳离子例如 NH_4^+ 、 RE^{3+} 的交换以及降低分子筛的 Na^+ 含量创造条件(USP3402996)。

因此,如何促进稀土离子的迁移,提高可被锁住的阳离子位置(小笼内)上稀土离子的占有率,将直接关系到稀土 Y 分子筛的性能并影响以其为活性组分的催化剂的活性稳定性。

为促进稀土离子迁移入方钠石笼,工业通常采用高温焙烧或者高温水热焙烧的方法,然而过高的焙烧温度除了对工业焙烧炉的材质要求更苛刻外,已经被锁住位置的稀土离子有返回到大笼的趋势(Zeolites, 6 (4), 235, 1986)。

目前工业焙烧技术现状: NaY 与 RE^{3+} 交换后得到的稀土 NaY (氧化钠

含量 4.5-6.0%) 分子筛滤饼, 需要在高温焙烧 (550-580℃) 进行固态离子交换, 再水溶液交换脱钠。

目前固态离子交换度需要进一步提升是当前面临的主要问题。

因此, 如何在限定的焙烧温度下使尽可能多的稀土离子迁移到小笼位置以进一步提高分子筛的稳定性就成为了工业上有待解决的一大技术难题。

在 CN1026225C 中公开了一种稀土 Y 分子筛的制备方法, 该方法是将 NaY 分子筛与 RE^{3+} 在水溶液中进行一次离子交换后, 于 450 至 600℃、100% 流动水蒸汽中焙烧 1 至 3 小时。

在 CN103508467A 中公开的一种稀土 Y 分子筛及其制备方法, 所述方法是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液进行接触处理, 经过滤、水洗、干燥后进行焙烧处理, 得到稀土钠 Y 分子筛; 然后将其打浆并与铵盐溶液接触后不过滤, 再与稀土盐溶液混合并用碱性液体调节浆液 pH 值进行稀土沉积, 或者将稀土钠 Y 分子筛打浆后与铵盐和稀土盐溶液混合溶液进行接触处理, 再用碱性液体调节浆液 pH 值进行稀土沉积, 再经过滤干燥后进行第二次焙烧处理, 得到稀土 Y 分子筛。

该方法需要经过两交两焙并结合沉积稀土的过程。

现有技术中, 由于焙烧工艺的限制, 稀土 Y 分子筛中在限定的焙烧温度下, 稀土离子迁移到小笼位置过程中, 仍有一部分稀土离子存在于超笼中, 未能及时迁移至小笼中, 导致稀土 Y 分子筛的水热稳定性受到限制, 进而影响其在催化裂化催化剂中的重油裂化转化能力。

发明内容

本发明的发明人在大量的试验的基础上意外地发现: 采用加压方式的水热焙烧可以得到具有独特介孔特征的含稀土的 Y 型分子筛, 该含稀土的 Y 型分子筛具有更高的活性稳定性和水热稳定性。基于此, 形成本发明。

本发明提供了一种含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。例如, 该含稀土的 Y 型分子筛至少存在 3 种介孔孔径分布, 分别在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处存在 3 种介孔分布。

本发明还提供了一种催化裂化催化剂, 其包括上述的含稀土的 Y 型分子筛, 以及无机氧化物粘结剂和/或天然矿物质。

本发明还提供了一种含稀土的 Y 型分子筛的制备方法, 其包括将含稀土

的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤,所述的气氛环境,其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100% 水蒸气,水热焙烧处理在 300 至 800℃,优选 400 至 600℃ 的温度下进行。所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤得到。

本发明还提供了一种含稀土的 Y 型分子筛的制备方法,其包括:(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子,过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛;(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理,过滤、水洗、干燥,得到含稀土的 NaY 分子筛;(3) 将步骤 (2) 得到的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理,或者将步骤 (2) 得到的含稀土的 NaY 分子筛与酸性物质或碱性物质接触得到含酸性物质或碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛后,在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理,所述的气氛环境,其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100% 水蒸气,水热焙烧处理温度在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃ 下进行。

本发明提供的所述的含稀土的 Y 型分子筛具有更高的水热结构稳定性和更高的裂化活性稳定性,焦炭选择性降低,在重油催化领域具有广阔的应用前景。

本发明提供的制备所述的含稀土的 Y 型分子筛的方法能够促进稀土离子由超笼向方钠石笼迁移并形成特殊的孔径分布特征,过程简单易操作,显著增加 Y 型分子筛介孔丰富度,形成一定程度的分子筛介孔,改善可接近性,提升活性中心利用率,该方法是分子筛晶体扩孔的低成本、低排放的新途径。

附图说明

图 1 为 PAY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

图 2 为 PAY-1 的 X 射线衍射(XRD)谱图。

图 3 为 DAY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

图 4 为 PDY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

图 5 为 DDY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

图 6 显示了 PBY-1 (曲线 a)、DBY-1.1 (b 曲线) 和 PCY-1 (A 曲线) 的根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

图 7 显示了 PBY-1 (曲线 c)、DBY-1.1 (d 曲线) 和 PCY-1 (C 曲线) 的吸脱附曲线。

具体实施方式

含稀土的 Y 型分子筛

本发明提供了一种含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。例如, 该含稀土的 Y 型分子筛至少存在 3 种介孔孔径分布, 分别在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处存在 3 种介孔分布。

根据本发明的一种实施方案, 在 BJH 孔径分布曲线中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 ≥ 0.05 , 例如 ≥ 0.1 , 或者 0.1 至 0.4。

根据本发明的一种实施方案, 本发明的含稀土的 Y 型分子筛的特征在于至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布, 在 BJH 孔径分布谱图中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2; 例如, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.12, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.22; 或者, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.15, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值例如大于 0.25; 或者, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.18 至 0.26, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.27 至 0.32; 或者 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.12、优选大于 0.15、更优选为 0.18 至 0.26, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.22、优选大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

根据本发明的一种实施方案, 本发明的含稀土的 Y 型分子筛的特征在于至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布, 在 BJH 孔径分布谱图中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2; 例如, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.12, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.22; 或者, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.15, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值例如大于 0.25; 或者, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的

比值为 0.18 至 0.26, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.27 至 0.32; 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 ≥ 0.05 , 例如 ≥ 0.1 , 或者 0.1 至 0.4。

根据本发明的一种实施方案, 本发明的含稀土的 Y 分子筛, 其稀土含量以氧化稀土计为 1 至 20 重量%、例如 2 至 18 重量%、或 8 至 15 重量%, 晶胞常数为 2.440 至 2.470nm, 结晶度为 30 至 60%。

根据本发明的一种实施方案, 本发明的含稀土的 Y 分子筛, 其介孔体积大于 0.03cc/g, 例如大于 0.031cc/g, 或者为 0.031cc/g 至 0.037cc/g 或者 0.031cc/g 至 0.057cc/g。所述的介孔是指孔径为 2 至 50nm 的孔。

对于含稀土的 Y 型分子筛, 在其 X 射线衍射图谱中, $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰可用于表征小笼中的稀土分布情况, I_1 表示其峰强度; $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰可用于表征超笼中的稀土分布情况, I_2 表示其峰强度, I_1 与 I_2 的比值可用于表征稀土离子由超笼向小笼中迁移的程度, 比值越高表明迁移程度越好, 反之较差。

如果采用常规的常压水蒸气焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛, X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值通常 < 4 。

本发明的含稀土的 Y 分子筛, X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值可以是 > 4.0 , ≥ 4.0 , > 4.3 , ≥ 4.8 , ≥ 4.9 , 例如 4.5 至 6.0, 例如, 4.8 至 6.0, 或者 4.8 至 7.0。

催化剂

本发明还提供了一种催化裂化催化剂, 其包括上述的含稀土的 Y 型分子筛, 以及无机氧化物粘结剂和/或天然矿物质。

根据本发明的一种实施方案, 本发明的催化裂化催化剂, 以干基重量计, 含有 20-60 重量%的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

根据本发明的一种实施方案, 上述的含稀土的 Y 型分子筛作为主要的裂化活性组分。

无机氧化物粘结剂和天然矿物质都是本领域常规使用的那些。

本发明的催化裂化催化剂中, 所述的天然矿物质包括选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种; 所述的无机氧化物粘结剂或其前身物包括选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

本发明的催化裂化催化剂,制备方法包括:将包括含稀土的 Y 型分子筛、天然矿物质和无机氧化物粘结剂等的用于制备催化裂化催化剂的原料和水混合以后进行打浆和喷雾干燥,其中以干基重量计,所述催化剂含有 20-60 重量%的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

含稀土的 Y 型分子筛的制备方法

根据本发明的第 1 种所述的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法,其包括将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤,所述的气氛环境,其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100%水蒸气,水热焙烧处理在 300 至 800℃,优选 400 至 600℃的温度下进行。

本发明的方法,所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到。

在步骤 A 中,所述的稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液;所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

本发明的方法,步骤 A 优选是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30,室温至 100℃下进行。

在步骤 A 中接触处理之后还包括常规的过滤、水洗、干燥,其目的是去除例如氯离子,防止后续的焙烧过程对设备的腐蚀作用,也起到有部分脱钠的作用。

本发明的方法,其中所述的水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行。

所述的气氛环境以由外部施加压力和外部施加水而获得,优选表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa,优选含 30 至 100%水蒸气,更优选含 60 至 100%水蒸气。

所述的外部施加压力是指从外部针对制备物料水热焙烧处理过程中施加一定压力,例如,可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。

所述的外部施加水的量,以满足所述的气氛环境含 1 至 100%水蒸气为准。

本发明的方法,还可以包括水热焙烧处理的步骤后进行铵交换的步骤。

所述的铵交换是在室温至 100℃ 下交换至少 0.3 小时，其中稀土钠 Y 分子筛按分子筛干基计，与铵盐和水的重量比例为 1:(0.05 至 0.5):(5 至 30)。

根据本发明的第 2 种制备上述的含稀土的 Y 分子筛的方法，其特征在于该制备方法包括：

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子，过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛；

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，过滤、水洗、干燥，得到含稀土的 NaY 分子筛；

(3) 将步骤 (2) 得到的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100% 水蒸气，水热焙烧处理温度在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃ 下进行。

本发明的制备方法中，所述的步骤 (1) 和步骤 (2) 中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

本发明的制备方法中，所述的步骤 (1) 中将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换，目的是脱除 10-80%、优选 20-60% 的钠离子。

该过程例如可以是将 NaY 分子筛与铵盐溶液，水筛重量比为 5 至 30，铵盐与重量比为 0.01 至 3，NaY 分子筛交换温度为室温至 100℃ 下交换至少 0.3 小时。

本发明的制备方法中，所述的步骤 (2) 中稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

本发明的制备方法中，所述的步骤 (2) 中所说的将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，其过程是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液，在浆液 pH=3.0 至 5.0，水筛重量比为 5 至 30，交换温度为室温至 100℃ 下交换至少 0.3 小时。

在步骤 (2) 中接触处理之后还包括常规的过滤、水洗、干燥，其目的是去除例如氯离子，防止后续的焙烧过程对设备的腐蚀作用，也起到有部分脱钠的作用。

本发明的制备方法中，步骤 (3) 水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行。

所述的气氛环境以由外部施加压力和外部施加水而获得，优选表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa，优选含 30 至 100%水蒸气，更优选含 60 至 100%水蒸气。

所述的外部施加压力是指从外部针对制备物料水热焙烧处理过程中施加一定压力，例如，可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。

所述的外部施加水的量，以满足所述的气氛环境含 1 至 100%水蒸气为准。

本发明的制备方法，还可以包括步骤（3）后进行铵交换的步骤（4）。

步骤（4）的铵交换是在室温至 100℃下交换至少 0.3 小时，其中稀土钠 Y 分子筛按分子筛干基计，与铵盐和水的重量比例为 1: (0.05 至 0.5): (5 至 30)。

本发明的这类制备方法制备了具有独特的孔径分布特点的本发明的含稀土的 Y 型分子筛，其至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布，其中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2。

根据本发明的第 3 种所述的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，其包括：将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理并回收产物，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100%水蒸气。

在本发明的制备方法中，所述的含稀土的 NaY 分子筛优选是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，经过滤、水洗、干燥得到的。

所述的稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

所述的将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，其过程是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液，在浆液 pH=3.0 至 5.0，水筛重量比为 5 至 30，交换温度为室温至 100℃下交换至少 0.3 小时。

本发明的方法，水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环

境下进行。

所述的气氛环境以由外部施加压力和外部施加水而获得，优选表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa，优选含 30 至 100%水蒸气，更优选含 60 至 100%水蒸气。

所述的外部施加压力是指从外部针对制备物料水热焙烧处理过程中施加一定压力，例如，可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。

所述的外部施加水的量，以满足所述的气氛环境的 1 至 100%水蒸气为准。

本发明的方法，还可以包括之后进行铵交换的步骤。

铵交换是在室温至 100℃下交换至少 0.3 小时，其中稀土钠 Y 分子筛按分子筛干基计，与铵盐和水的重量比例为 1: (0.05 至 0.5): (5 至 30)。

所述的含稀土的 NaY 分子筛在表观压力 0.01 至 1MPa、1 至 100%水蒸气气氛以及含酸性物质或碱性物质存在下进行焙烧处理；优选是在 300 至 800℃、0.1 至 0.8MPa、30 至 100%水蒸气气氛下焙烧至少 0.1 小时，更优选在 400 至 600℃、0.3 至 0.6MPa、60 至 100%水蒸气气氛下焙烧 1 至 3 小时。

所述的酸性物质包含氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸等中的一种或多种的混合物，其中优选碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种或多种；所述的碱性物质选自包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠等中的一种或多种的混合物，其中优选氨水或氨水与氯化铵的缓冲溶液。

本发明的制备方法，进一步可以包括将所述的产物稀土钠 Y 分子筛经铵盐水溶液交换处理，经过滤、洗涤、干燥得到含稀土的 Y 型分子筛。

交换处理是在室温至 100℃下交换至少 0.3 小时，其中稀土钠 Y 分子筛按分子筛干基计，与铵盐和水的重量比例为 1: (0.05 至 0.5): (5 至 30)。

根据本发明的第 4 种所述的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，其包括：将含稀土的 NaY 分子筛与酸性物质或碱性物质接触得到含酸性物质或碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100%水蒸气。

在本发明的制备方法中，所述的含稀土的 NaY 分子筛优选是将 NaY 分

分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，经过滤、水洗、干燥处理的步骤 A 得到的。

步骤 A 所述的稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

步骤 A 所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

步骤 A 所述的将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液的混合溶液进行接触处理，其过程通常为将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液，在浆液 pH=3.0 至 5.0，水筛重量比为 5 至 30，交换温度为室温至 100℃ 下交换至少 0.3 小时。

在本发明的制备方法中，利用酸性物质或碱性物质对含稀土的 NaY 分子筛进行改性。所述的酸性物质包含氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸等中的一种或多种的混合物；所述的碱性物质选自包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠等中的一种或多种的混合物；所述的与酸性物质或碱性物质接触，可以是浸渍或者负载等常用的方式。

在本发明的制备方法中，所述的水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行。

所述的气氛环境以由外部施加压力和外部施加水而获得，优选表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa，优选含 30 至 100% 水蒸气，更优选含 60 至 100% 水蒸气。

所述的外部施加压力是指从外部针对制备物料水热焙烧处理过程中施加一定压力，例如，可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。

所述的外部施加水的量，以满足所述的气氛环境含 1 至 100% 水蒸气为准。

所述的水热焙烧温度为 300 至 800℃、优选 400 至 600℃；焙烧时间至少 0.1 小时、优选 0.5 至 3 小时。

根据本发明的第 5 种所述的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，其包括：

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子，过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛；

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液

和铵盐的混合溶液进行接触处理，过滤、水洗、干燥，得到含稀土的 NaY 分子筛；

(3) 将步骤(2)得到的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理，或者将步骤(2)得到的含稀土的 NaY 分子筛与酸性物质或碱性物质接触得到含酸性物质或碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛后，在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa（例如 0.1 至 0.8MPa、或者 0.3 至 0.6MPa）并含 1 至 100%（例如 30 至 100%、或者 60 至 100%）水蒸气，水热焙烧处理温度在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃下进行。

本发明的制备方法中，所述的步骤(1)和步骤(2)中铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

本发明的制备方法中，所述的步骤(1)中将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换，目的是脱除 10-80%、优选 20-60%的钠离子。

该过程例如可以是将 NaY 分子筛与铵盐溶液，水筛重量比为 5 至 30，铵盐与重量比为 0.01 至 3，NaY 分子筛交换温度为室温至 100℃下交换至少 0.3 小时。

本发明的制备方法中，所述的步骤(2)中稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

本发明的制备方法中，所述的步骤(2)中所说的将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，其过程是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液，在浆液 pH=3.0 至 5.0，水筛重量比为 5 至 30，交换温度为室温至 100℃下交换至少 0.3 小时。

在步骤(2)中接触处理之后还包括常规的过滤、水洗、干燥，其目的是去除例如氯离子，防止后续的焙烧过程对设备的腐蚀作用，也起到有部分脱钠的作用。

本发明的制备方法中，步骤(3)水热焙烧处理是在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行。

所述的酸性物质可以但不限于选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸等中的一种或多种的混合物，其中优选碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种或多种；所述的碱性物质可以但不限于选自氨水、氨水与氯化铵的缓

冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠等中的一种或多种的混合物，其中优选氨水或氨水与氯化铵的缓冲溶液。

所述的气氛环境以由外部施加压力和外部施加水而获得，优选表观压力为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa，优选含 30 至 100%水蒸气，更优选含 60 至 100%水蒸气。

所述的外部施加压力是指从外部针对制备物料水热焙烧处理过程中施加一定压力，例如，可以采用从外部通入惰性气体保持一定背压的方式进行。

所述的外部施加含酸性物质或碱性物质的水溶液中的水的量，以满足所述的气氛环境含 1 至 100%水蒸气为准。

本发明的制备方法，还可以包括步骤（3）后进行铵交换的步骤（4）。

步骤（4）的铵交换是在室温至 100℃下交换至少 0.3 小时，其中稀土钠 Y 分子筛按分子筛干基计，与铵盐和水的重量比例为 1: (0.05 至 0.5): (5 至 30)。

本发明的这类制备方法制备了具有独特的孔径分布特点的本发明的含稀土的 Y 型分子筛，其至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布，其中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2，并且在 BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 ≥ 0.05 ，例如 ≥ 0.1 ，或者 0.1 至 0.4。

本发明提供的制备所述的含稀土的 Y 型分子筛的方法可以只进行一次焙烧，优选地仅仅进行一次焙烧。

本发明还提供了下述技术方案：

A1. 一种含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。

A2. 按照技术方案 A1 的分子筛，其 BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值 ≥ 0.05 、优选 ≥ 0.1 、更优选为 0.1 至 0.4。

A3. 按照技术方案 A1 的分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%，优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470nm，结晶度为 30 至 60%。

A4. 按照技术方案 A1 的分子筛，其特征在于，X 射线衍射图中 $2\theta = 11.8 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta = 12.3 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值 ≥ 4.0 、优选为 4.5

至 6.0。

A5. 技术方案 A1-4 之一的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法,其特征在于包括将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤,所述的气氛环境,其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100%水蒸气。

A6. 按照技术方案 A5 的方法,所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到。

A7. 按照技术方案 A6 的方法,其中,所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

A8. 按照技术方案 A6 的方法,其中,所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

A9. 按照技术方案 A6 的方法,其中,步骤 A 在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30,室温至 100°C 下进行。

A10. 按照技术方案 A5 的方法,其中,所述的气氛环境,其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa,含 30%至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气。

A11. 按照技术方案 A5 的方法,其中,所述的水热焙烧处理的步骤在 300 至 800°C、优选 400 至 600°C 下进行。

B1. 一种含稀土的 Y 型分子筛,其特征在于,至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布,BJH 孔径分布谱图中,2-3 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.1,10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2。

B2. 按照技术方案 B1 的分子筛,其中,所述的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.12、优选大于 0.15、更优选为 0.18 至 0.26,10-30 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.22、优选大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

B3. 按照技术方案 B1 的分子筛,其中,所述的稀土,其含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%、优选 8 至 15 重量%,晶胞常数为 2.440 至 2.470nm,结晶度为 30 至 60%。

B4. 按照技术方案 B1 的分子筛,其特征在于,X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值大于 4.0、优选大

于 4.3、更优选为 4.8 至 6.0。

B5. 含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子，过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛；

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，过滤、水洗、干燥，得到含稀土的 NaY 分子筛；

(3) 将步骤 (2) 得到的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

B6. 按照技术方案 B5 的方法，其中，步骤 (1) 与步骤 (2) 中所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

B7. 按照技术方案 B5 的方法，其中，步骤 (2) 中稀土盐溶液为包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

B8. 按照技术方案 B5 的方法，其中，步骤 (2) 是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液，在浆液 pH=3.0 至 5.0，水筛重量比为 5 至 30，交换温度为室温至 100°C 下交换至少 0.3 小时。

B9. 按照技术方案 B5 的方法，其中，步骤 (3) 中所述的气氛环境，其表观压力为 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa，含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

B10. 按照技术方案 B5 的方法，其中，步骤 (3) 所述的水热焙烧在 300 至 800°C、优选 400 至 600°C 下进行。

C1. 含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，包括：将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理并回收产物，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

C2. 按照技术方案 C1 的方法，其中，所述的含稀土的 NaY 分子筛是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，经过滤、水洗、干燥得到的。

C3. 按照技术方案 C2 的方法，其中，所述的稀土盐溶液包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

C4. 按照技术方案 C2 的方法,其中,所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

C5. 按照技术方案 C2 的方法,其中,所述的将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理,其过程是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或铵盐和稀土盐溶液混合溶液,在浆液 pH=3.0 至 5.0,水筛重量比为 5 至 30,交换温度为室温至 100°C 下交换至少 0.3 小时。

C6. 按照技术方案 C1 或 2 的方法,其中,所述的酸性物质包含氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸等中的一种或多种的混合物。

C7. 按照技术方案 C1 的方法,其中,所述的碱性物质包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等中的一种或多种的混合物。

C8. 按照技术方案 C1 的方法,其中,所述的气氛环境,其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选表观压力为 0.3 至 0.6MPa,水热焙烧处理温度在 300 至 800°C,优选 400 至 600°C 下进行。

C9. 按照技术方案 C1 的方法,其中,所述的气氛环境,含 30 至 100% 水蒸气、优选含 60 至 100% 水蒸气。

C10. 技术方案 C1-9 之一的方法得到的含稀土的 Y 型分子筛。

C11. 按照技术方案 C10 的分子筛,其至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布,其介孔体积大于 0.03cc/g。

C12. 按照技术方案 C10 的分子筛,其中,所述的介孔体积为 0.031 cc/g 至 0.037cc/g。

C13. 按照技术方案 C10 的分子筛,其特征在于 X 射线衍射图中 $2\theta = 11.8 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta = 12.3 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 ≥ 4.0 ,优选比值为 4.5 至 6.0。

C14. 按照技术方案 C10 的分子筛,其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%,优选 8 至 15 重量%,晶胞常数为 2.440 至 2.470nm,结晶度为 30 至 60%。

D1、一种 Y 型分子筛的改性方法,包括:将含稀土的 NaY 分子筛与碱性物质接触得到含碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理,所述的气氛环境,其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

D2、按照技术方案 D1 的方法，其中，所述的含稀土的 NaY 分子筛是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，经过滤、水洗、干燥处理的步骤 A 得到的。

D3、按照技术方案 D2 的方法，其中，步骤 A 中所述的稀土盐溶液为包含选自镧、铈、镨、钕中的一种或多种的氯化物水溶液。

D4、按照技术方案 D2 的方法，其中，步骤 A 中所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

D5、按照技术方案 D2 的方法，其中，所述的步骤 A 是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100°C 下进行。

D6、按照技术方案 D1 的方法，其中，所述的碱性物质选自氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种。

D7、按照技术方案 D1 的方法，其中，所述的气氛环境，其表观压力为 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa，水热焙烧处理温度在 300 至 800°C、优选 400 至 600°C。

D8、按照技术方案 D1 或 7 的方法，其中，所述的气氛环境，含 30 至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气。

D9、技术方案 D1-8 之一方法得到的含稀土的 Y 型分子筛。

D10、按照技术方案 D9 的分子筛，其至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布，其介孔体积大于等于 0.031cc/g。

D11、按照技术方案 D9 的分子筛，其中，所述的介孔体积为 0.031cc/g 至 0.057cc/g。

D12、按照技术方案 D9 的分子筛，其 X 射线衍射图中 $2\theta = 11.8 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta = 12.3 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值为 ≥ 4.0 ；优选的比值为 4.5 至 6.0。

D13、按照技术方案 D9 的分子筛，其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%、优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470nm，结晶度为 30 至 60%。

E1. 一种催化裂化催化剂，含无机氧化物粘结剂、天然矿物质和含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于，所述的含稀土的 Y 型分子筛，至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。

E2. 按照技术方案 E1 的催化剂，其中，以干基重量计，含有 10-30 重量%的无机氧化物粘结剂、30-50 重量%的天然矿物质和 20-60 重量%的含

稀土的 Y 型分子筛。

E3. 按照技术方案 E1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其 BJH 孔径分布曲线中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值 ≥ 0.05 、优选 ≥ 0.1 、更优选为 0.1 至 0.4。

E4. 按照技术方案 E1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其稀土含量以氧化稀土计为 1 至 20 重量%, 优选 8 至 15 重量%, 晶胞常数为 2.440 至 2.470nm, 结晶度为 30 至 60%。

E5. 按照技术方案 E1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其 X 射线衍射图中 $2\theta = 11.8 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta = 12.3 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值 ≥ 4.0 、优选为 4.5 至 6.0。

E6. 技术方案 E1-5 之一的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛是包括将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤得到的, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1.0MPa 并含 1 至 100% 水蒸气。

E7. 按照技术方案 E6 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到的; 优选的, 所述的步骤 A 是在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30, 室温至 100°C 下进行。

E8. 按照技术方案 E7 的催化剂, 其中, 所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液; 所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

E9. 按照技术方案 E6 的催化剂, 其中, 所述的气氛环境, 其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa, 含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气; 所述的水热焙烧处理的步骤在 300 至 800°C, 优选 400 至 600°C 下进行。

E10. 按照技术方案 E1 的催化剂, 其中, 所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种, 所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

F1. 一种含有含稀土的 Y 型分子筛的催化裂化催化剂, 含有含稀土的 Y 型分子筛、无机氧化物粘结剂和天然矿物质, 其特征在于, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 至少存在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处介孔孔径分布,

BJH 孔径分布谱图中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.1, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2。

F2. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 以干基重量计, 含有 20-60 重量%的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

F3. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.12、优选大于 0.15、更优选为 0.18 至 0.26, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总的孔的峰面积的比值大于 0.22、优选大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

F4. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 以氧化稀土计稀土含量为 1 至 20 重量%、优选 8 至 15 重量%, 晶胞常数为 2.440 至 2.470nm, 结晶度为 30 至 60%。

F5. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于, X 射线衍射图中 $2\theta = 11.8 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta = 12.3 \pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值大于 4.0、优选大于 4.3、更优选为 4.8 至 6.0。

F6. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 由包括以下步骤的方法得到:

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80%的钠离子, 过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛;

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理, 过滤、水洗、干燥, 得到含稀土的 NaY 分子筛;

(3) 将步骤 (2) 得到的含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100%水蒸气。

F7. 按照技术方案 F6 的催化剂, 其中, 步骤 (1) 与步骤 (2) 中所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物; 步骤 (2) 中稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的稀土离子的氯化物水溶液。

F8. 按照技术方案 F6 的催化剂, 其中, 步骤 (2) 所述的接触处理, 是在浆液 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比为 5 至 30, 交换温度为室温至 100°C 下交换至少 0.3 小时。

F9. 按照技术方案 F6 的催化剂, 其中, 步骤 (3) 中所述的气氛环境, 其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa, 含 30%至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气; 步骤 (3) 所述的水热焙烧在 300 至 800°C、优选 400 至 600°C下进行。

F10. 按照技术方案 F1 的催化剂, 其中, 所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种; 所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

G1. 一种裂化催化剂, 含有含稀土的 Y 型分子筛、无机氧化物粘结剂和天然矿物质, 其特征在于, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布, 其介孔体积大于 0.03cc/g。

G2. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂, 以干基重量计, 含有 20-60 重量%的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

G3. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂, 其中, 所述的介孔体积大于 0.031cc/g。

G4. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂, 其中, 所述的介孔体积为 0.031cc/g 至 0.057cc/g。

G5. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂, 其中, 所述的含稀土的 Y 型分子筛, 其 X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值为 ≥ 4.0 、优选的比值为 4.5 至 6.0。

G6. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂, 其特征在于, 所述的含稀土的 Y 型分子筛是将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理的过程一得到的; 或者, 所述的含稀土的 Y 型分子筛是将含稀土的 NaY 分子筛与碱性物质接触得到含碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛后, 在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的过程二得到的; 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1MPa 并含 1 至 100%水蒸气。

G7. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂, 其中, 所述的含稀土的 NaY 分子筛是将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理, 经过滤、水洗、干燥得到的。

G8. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂, 其中, 所述的稀土盐溶液选自镧、

铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液；所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

G9. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂，其中，所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种的混合物。

G10. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂，其中，所述的碱性物质包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

G11. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂，其中，所述的气氛环境，其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa，水热焙烧处理温度在 300 至 800°C，优选在 400 至 600°C。

G12. 按照技术方案 G6 的裂化催化剂，其中，所述的气氛环境，含 30 至 100% 水蒸气、优选含 60 至 100% 水蒸气。

G13. 按照技术方案 G1 的裂化催化剂，其中，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种；所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种。

H1. 一种含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布，其中

所述分子筛的介孔体积大于 0.03cc/g，和/或

所述分子筛的 X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 ≥ 4.0 。

H2. 按照方案 H1 的分子筛，其特征在于在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值 ≥ 0.05 、优选 ≥ 0.1 、更优选为 0.1 至 0.4。

H3. 按照前述方案中任一项的分子筛，其特征在于其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%，优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470nm，结晶度为 30 至 60%。

H4. 按照前述方案中任一项的分子筛，其特征在于

X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 ≥ 4.0 、优选为 4.5 至 6.0，例如 ≥ 4.8 ，或者 4.9 至 7.0。

H5. 按照前述方案中任一项的分子筛，其特征在于

在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中, 还存在 10-30 纳米处介孔孔径分布, 其中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1, 例如, 大于 0.12、大于 0.15、更优选 0.18 至 0.26,

10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2, 例如, 大于 0.22、大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

H6. 按照前述方案中任一项的分子筛, 其特征在于所述分子筛的介孔体积为 0.031cc/g 至 0.057cc/g。

H7. 方案 H1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法, 其特征在于所述的含稀土的 Y 型分子筛是将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理得到的; 或者, 所述的含稀土的 Y 型分子筛是将含稀土的 NaY 分子筛与酸性物质或碱性物质接触得到含酸性物质或碱性物质的含稀土的 NaY 分子筛后, 在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理得到的; 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1.0MPa、例如 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa, 并含 1 至 100% 水蒸气, 例如含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

H8. 按照方案 H7 的方法, 其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到。

H9. 按照方案 H7 的方法, 其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是通过以下步骤 (1) 和 (2) 得到的:

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子, 过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛;

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理, 过滤、水洗、干燥, 得到含稀土的 NaY 分子筛。

H10. 按照方案 H7-9 中任一项的方法, 其中

所述的稀土盐溶液选自包含镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液。

H11. 按照方案 H7-10 中任一项的方法, 其中

所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

H12. 按照方案 H7-11 中任一项的方法, 其中步骤 A 或步骤 (2) 在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30, 室温至 100℃下进行, 任选地, 交换时间是至少 0.3 小时。

H13. 按照方案 H7-12 中任一项的方法, 其中所述的气氛环境, 其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa, 含 30%至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气。

H14. 按照方案 H7-13 中任一项的方法, 其中所述的水热焙烧处理的步骤在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃下进行。

H15. 按照方案 H7-14 中任一项的方法, 其中所述的水的气氛环境是含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境, 所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种的混合物; 所述的碱性物质包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

H16. 按照方案 H7-15 中任一项的方法, 其中所述的含酸性物质或碱性物质的水溶液的质量浓度为 0.1-20%。

H17. 一种催化裂化催化剂, 其中所述催化裂化催化剂含有 20-60 重量%的前述方案 1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

H18. 方案 H17 的催化裂化催化剂, 其中所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种, 所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

M1. 一种含稀土的 Y 型分子筛, 其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。

M2. 按照方案 M1 的分子筛, 其特征在于在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值 ≥ 0.05 、优选 ≥ 0.1 、更优选为 0.1 至 0.4。

M3. 按照前述方案中任一项的分子筛, 其特征在于其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%, 优选 8 至 15 重量%, 晶胞常数为 2.440 至 2.470nm, 结晶度为 30 至 60%。

M4. 按照前述方案中任一项的分子筛, 其特征在于

X射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I2 的比值 ≥ 4.0 、优选为 4.5 至 6.0, 例如 ≥ 4.8 , 或者 4.9 至 7.0。

M5. 按照前述方案中任一项的分子筛, 其特征在于

在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中, 还存在 10-30 纳米处介孔孔径分布, 其中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1, 例如, 大于 0.12、大于 0.15、更优选 0.18 至 0.26,

10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2, 例如, 大于 0.22、大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

M6. 按照前述方案中任一项的分子筛, 其特征在于所述分子筛的介孔体积大于 0.03cc/g, 例如 0.031 cc/g 至 0.037cc/g 或 0.031cc/g 至 0.057cc/g。

M7. 方案 M1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法, 其特征在于包括将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.01 至 1.0MPa、例如 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa, 并含 1 至 100% 水蒸气, 例如含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

M8. 按照方案 M7 的方法, 其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到。

M9. 按照方案 M7 的方法, 其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是通过以下步骤 (1) 和 (2) 得到的:

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子, 过滤、洗涤、干燥得到 NH_4NaY 分子筛;

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH_4NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理, 过滤、水洗、干燥, 得到含稀土的 NaY 分子筛。

M10. 按照方案 M7-9 中任一项的方法, 其中所述的水的气氛环境是纯水的气氛环境或含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境。

M11. 按照方案 M7-10 中任一项的方法, 其中

所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液;

所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

M12. 按照方案 M7-11 中任一项的方法, 其中步骤 A 或步骤 (2) 在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30, 室温至 100℃下进行, 任选地, 交换时间是至少 0.3 小时。

M13. 按照方案 M7-12 中任一项的方法, 其中所述的气氛环境, 其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa, 含 30%至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气。

M14. 按照方案 M7-13 中任一项的方法, 其中所述的水热焙烧处理的步骤在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃下进行。

M15. 按照方案 M7-14 中任一项的方法, 其中所述的水的气氛环境是含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境, 所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种的混合物; 所述的碱性物质包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

M16. 按照方案 M10-15 中任一项的方法, 其中所述的含酸性物质或碱性物质的水溶液的质量浓度为 0.1-20%。

M17. 一种催化裂化催化剂, 其中所述催化裂化催化剂含有 20-60 重量%的前述方案 1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量%的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量%的天然矿物质。

M18. 方案 M17 的催化裂化催化剂, 其中所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凹凸棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种, 所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。

本发明提供的制备所述的含稀土的 Y 型分子筛的方法能够促进稀土离子由超笼向方钠石笼迁移并形成特殊的孔径分布特征, 过程简单易操作, 显著增加 Y 型分子筛介孔丰富度, 形成一定程度的分子筛介孔, 改善可接近性, 提升活性中心利用率, 该方法是分子筛晶体扩孔的低成本、低排放的新途径。

如随后提供的实施例中所显示的, 本发明提供的制备所述的含稀土的 Y 型分子筛的方法能够提供具有独特的孔径分布特征的含稀土的 Y 型分子筛, 即至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布, 其介孔体积大于 0.03cc/g, 例如, 0.031cc/g 至 0.037cc/g, 甚至达到 0.057cc/g, 并且能够提供具有更大面积的滞后环, 其稀土含量以氧化稀土计为 8 至 15 重量%, 晶胞常

数为 2.440 至 2.470nm, 结晶度为 30 至 60%。

本发明提供的所述的含稀土的 Y 型分子筛具有更高的水热结构稳定性和更高的裂化活性稳定性, 焦炭选择性降低, 在重油催化领域具有广阔的应用前景。

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的内容。

在各实施例和对比例中, 本发明所述的含稀土的 Y 型分子筛产品晶胞常数和结晶度用 X 射线衍射(XRD)确定, 产品化学组成的 XRF 分析在日本理学电机株式会社 3013 型 X 射线荧光光谱仪上进行, 产品 BJH 孔径分布曲线由低温氮气吸脱附测量得到。

实施例 A1

实施例 A1 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛(中国石化催化剂公司长岭分公司, 灼减 74.1 重%, 结晶度 89.3%, 下同)和 1800 克去离子水混合打浆, 加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加水, 然后在 500℃、表观压力 0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PAY-1。

PAY-1 的化学组成中, 氧化稀土为 10.1 重%。

图 1 为 PAY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

从孔径分布曲线可以看出, 至少存在 2 种介孔孔径分布, 分别在 2-3 纳米处和 3-4 纳米处; 二者峰面积比值 0.15。

图 2 为 PAY-1 的 XRD 谱图, 表明 PAY-1 分子筛具有纯相的 FAU 晶体结构, 无杂晶形成。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.6。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A1

对比例 A1 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A1 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-1。

DAY-1 的化学组成中，氧化稀土为 10.1 重%。

图 3 为 DAY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

从孔径分布曲线可以看出，主要存在 1 种介孔孔径分布，即在 3-4 纳米处存在一种介孔孔径分布，而未出现在 2-3 纳米处存在另一种介孔孔径分布。

因此，BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

DAY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A2

实施例 A2 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1000 克去离子水混合打浆，加入 16 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 8 克氯化铵固体，搅匀后升温至 60°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.5 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 430°C 、表观压力 0.8MPa、50%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 0.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PAY-2。

PAY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

PAY-2 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.3。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.3。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A2

对比例 A2 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A2 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-2。

DAY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

DAY-2 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 2.8。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A3

实施例 A3 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2200 克去离子水混合打浆，加入 24 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 520°C 、表观压力 0.4MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PAY-3。

PAY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

PAY-3 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.25。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.2。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A3

对比例 A3 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A3 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-3。

DAY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

DAY-3 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔

径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.7。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A4

实施例 A4 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2800 克去离子水混合打浆，加入 28 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.8，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 580°C 、表观压力 0.5MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PAY-4。

PAY-4 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

PAY-4 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.22。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.9。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A4

对比例 A4 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A4 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-4。

DAY-4 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

DAY-4 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.9。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A5

实施例 A5 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2000 克去离子水混合打浆，加入 32 毫升浓度为 357 克 RE_2O_3/L 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 $70^\circ C$ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 $550^\circ C$ 、表观压力 0.4MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PAY-5。

PAY-5 的化学组成中，氧化稀土为 13.4 重%。

PAY-5 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.23。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.1。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A5

对比例 A5 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。同实施例 A5 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-5。

DAY-5 的化学组成中，氧化稀土为 13.4 重%。

DAY-5 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.3。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A6

实施例 A6 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆, 加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加水, 然后在 430°C 、表观压力 0.6MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PAY-6。

PAY-6 的化学组成中, 氧化稀土为 10.0 重%。

PAY-6 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.20。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.7。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A6

对比例 A6 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A6 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DAY-6。

DAY-6 的化学组成中, 氧化稀土为 10.0 重%。

DAY-6 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中, 2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 2.7。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 A7

实施例 A7 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 400°C 、表观压力 0.8MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PAY-7。

PAY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

PAY-7 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 PAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0.11。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.1。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 A7

对比例 A7 说明常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛的对比样品。

同实施例 A3 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DAY-7。

DAY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

DAY-7 的 BJH 孔径分布曲线和 XRD 谱图分别具有与 DAY-1 的 BJH 孔径分布曲线和 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值为 0。

XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.2。

晶胞和结晶度数据见下表。

测试例 A1

测试例 A1 说明含稀土的 Y 型分子筛样品的水热稳定性测试情况。

将实施例 A1 至实施例 A7 的含稀土的 Y 型分子筛样品 PAY-1 至 PAY-7、对比例 A1 至对比例 A7 的对比样品 DAY-1 至 DAY-7，分别与氯化铵溶液混合交换，将其中的 $\text{Na}_2\text{O}\%$ 降至 0.3 重%以下，过滤干燥后作为新鲜样品。

新鲜样品经 800°C 、100%水蒸气、17 小时水热老化处理得到老化样品。

新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见下表。

样品 编号	新鲜样品		老化样品		样品 编号	新鲜样品		老化样品	
	晶胞, nm	结晶度 /(%)	晶胞, nm	结晶度 /(%)		晶胞, nm	结晶度 /(%)	晶胞, nm	结晶度 /(%)
PAY-1	2.465	54.2	2.435	22.4	DAY-1	2.464	42.6	2.429	16.3
PAY-2	2.464	48.1	2.431	19.7	DAY-2	2.463	43.7	2.428	15.9
PAY-3	2.464	47.6	2.433	20.1	DAY-3	2.463	41.7	2.431	18.7
PAY-4	2.464	45.1	2.434	20.5	DAY-4	2.462	40.9	2.431	18.3
PAY-5	2.464	44.2	2.433	20.7	DAY-5	2.463	39.6	2.431	17.8
PAY-6	2.465	52.7	2.431	19.2	DAY-6	2.463	43.2	2.428	17.8
PAY-7	2.465	54.8	2.434	19	DAY-7	2.462	39.9	2.431	16.9

本发明采用的含稀土的 Y 型分子筛经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理后仍具有较高的结晶度，结晶度均明显高于对比样品，说明相比常压水蒸气焙烧，在加压水蒸气条件下处理后，含稀土的 Y 型分子筛具有较高的水热稳定性，水热稳定性显著提高。

实施例 D1

实施例 D1 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 10 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃，恒温搅拌 2 小时，过滤、水洗、干燥后，加入 20 毫升浓度为 357 克 RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 500℃、表观压力 0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PDY-1。

PDY-1 的化学组成中，氧化稀土为 10.1 重%。

图 4 为 PDY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线，至少存在 3 种介孔孔径分布，分别在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处存在 3 种显著介孔分布。

PDY-1 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.25，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.3。

PDY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-1 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强

度 I_2 的比值为 5.8。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D1

对比例 D1 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D1 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DDY-1。

DDY-1 的化学组成中，氧化稀土为 10.1 重%。

图 5 为 DDY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线。

从孔径分布曲线可以看出，主要存在 1 种介孔孔径分布，即在 3-4 纳米处存在一种介孔孔径分布，而未出现在 2-3 纳米和 10-30 纳米处存在介孔孔径分布。

DDY-1 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-1 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.5。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D2

实施例 D2 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1000 克去离子水混合打浆，加入 5 克硫酸铵固体，搅匀后升温至 80°C ，恒温搅拌 2 小时，过滤、水洗、干燥后，加入 16 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 8 克氯化铵固体，搅匀后升温至 60°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.5 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 430°C 、表观压力 0.8MPa、50%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 0.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PDY-2。

PDY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

PDY-2 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

PDY-2 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.12，

10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.25。

PDY-2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-2 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D2

对比例 D2 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D2 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DDY-2。

DDY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

DDY-2 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-2 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-2 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.2。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D3

实施例 D3 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2200 克去离子水混合打浆，加入 20 克硫酸铵固体，搅匀后升温至 80°C ，恒温搅拌 1.5 小时，过滤、水洗、干燥后，加入 24 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 520°C 、表观压力 0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PDY-3。

PDY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

PDY-3 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

PDY-3 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.23, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.25。

PDY-3 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-3 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D3

对比例 D3 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D3 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DDY-3。

DDY-3 的化学组成中, 氧化稀土为 11.4 重%。

DDY-3 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-3 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-3 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-3 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.1。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D4

实施例 D4 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2800 克去离子水混合打浆, 加入 50 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 60°C , 恒温搅拌 2 小时, 过滤、水洗、干燥后, 加入 28 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液, 搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.8, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加水, 然后在 580°C 、表观压力 0.5MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PDY-4。

PDY-4 的化学组成中, 氧化稀土为 12.6 重%。

PDY-4 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的

特征。

PDY-4 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.23, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.21。

PDY-4 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-4 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.2。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D4

对比例 D4 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D4 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DDY-4。

DDY-4 的化学组成中, 氧化稀土为 12.6 重%。

DDY-4 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-4 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-4 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-4 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.2。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D5

实施例 D5 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 2000 克去离子水混合打浆, 加入 200 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 60°C , 恒温搅拌 1.0 小时, 过滤、水洗、干燥后, 加入 32 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液, 搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加水, 然后在 550°C 、表观压力 0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PDY-5。

PDY-5 的化学组成中, 氧化稀土为 13.4 重%。

PDY-5 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

PDY-5 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.24, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.29。

PDY-5 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-5 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 5.5。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D5

对比例 D5 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D5 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DDY-5。

DDY-5 的化学组成中, 氧化稀土为 13.4 重%。

DDY-5 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-5 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-5 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-5 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D6

实施例 D6 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备, 所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆, 加入 50 克硫酸铵固体, 搅匀后升温至 70°C , 恒温搅拌 2 小时, 过滤、水洗、干燥后, 加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加水, 然后在 430°C 、表观压力 0.6MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PDY-6。

PDY-6 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

PDY-6 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

PDY-6 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.18，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.22。

PDY-6 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-6 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.9。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D6

对比例 D6 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D6 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DDY-6。

DDY-6 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

DDY-6 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-6 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-6 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-6 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 2.8。

晶胞和结晶度数据见下表。

实施例 D7

实施例 D7 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备，所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 克硫酸铵固体，搅匀后升温至 80℃，恒温搅拌 2 小时，过滤、水洗、干燥后，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加水，然后在 400℃、表观压力 0.8MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土

的 Y 型分子筛样品，记为 PDY-7。

PDY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

PDY-7 的 BJH 孔径分布曲线具有与 PDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

PDY-7 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.13，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.21。

PDY-7 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PDY-7 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 4.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

对比例 D7

对比例 D7 说明在有部分铵交以及在常压焙烧情况下得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 D7 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DDY-7。

DDY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

DDY-7 的 BJH 孔径分布曲线具有与 DDY-1 的 BJH 孔径分布曲线相似的特征。

DDY-7 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0。

DDY-7 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

DDY-7 的 XRD 谱图显示 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 3.4。

晶胞和结晶度数据见下表。

测试例 D1

测试例 D1 说明含稀土的 Y 型分子筛样品的水热稳定性测试情况。

将实施例 D1 至实施例 D7 的含稀土的 Y 型分子筛样品 PAY-1 至 PAY-7、对比例 D1 至对比例 D7 的对比样品 DAY-1 至 DAY-7，分别与氯化铵溶液混合交换，将其中的 $\text{Na}_2\text{O}\%$ 降至 0.3 重%以下，过滤干燥后作为新鲜样品。

新鲜样品经 800°C 、100%水蒸气、17 小时水热老化处理得到老化样品。

新鲜样品的晶胞和结晶度数据以及老化样品的晶胞和结晶度数据见下表。

样品 编号	新鲜样品		老化样品		样品 编号	新鲜样品		老化样品	
	晶胞, nm	结晶度 /%(w)	晶胞, nm	结晶度 /%(w)		晶胞, nm	结晶度 /%(w)	晶胞, nm	结晶度 /%(w)
PDY-1	2.465	55.1	2.435	23.6	DDY-1	2.464	42.8	2.429	16.9
PDY-2	2.465	50.2	2.432	20.4	DDY-2	2.464	41.3	2.428	15.7
PDY-3	2.465	49.1	2.434	20.7	DDY-3	2.464	40.7	2.429	16.5
PDY-4	2.464	48.2	2.434	21.3	DDY-4	2.463	40.5	2.429	17
PDY-5	2.464	46.7	2.434	20.9	DDY-5	2.463	39.4	2.429	17.2
PDY-6	2.465	53.4	2.433	19.6	DDY-6	2.463	43.8	2.428	18.1
PDY-7	2.465	54.9	2.434	19.4	DDY-7	2.464	44.5	2.427	14.8

可见，含稀土的 Y 型分子筛样品 PDY-1 至 PDY-7 经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理后仍具有较高的结晶度，样品 PDY-1 至 PDY-7 的结晶度均明显高于对比样品，说明相比常压水热焙烧，在本发明的气氛环境条件下水热处理，所得含稀土的 Y 型分子筛具有较高的水热稳定性，水热稳定性显著提高。

实施例 B1

实施例 B1 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，外部施加压力并添加 7g 氨水，然后在 500℃、表观压力 0.3MPa、100%蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PBY-1。

PBY-1 的化学组成中，氧化稀土为 10.1 重%。

图 6 中 a 曲线为样品 PBY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线，可以看出至少存在 2 种介孔孔径分布，包括在 2-3 纳米处存在一种介孔孔径分布，在 3-4 纳米处存在另一种介孔孔径分布。

图 7 中 c 曲线为样品 PBY-1 的吸脱附曲线，可以看出其具有面积较大的滞后环，表明 PBY-1 样品具有丰富的介孔结构。

PBY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征，表明其具有纯相的 FAU 晶体结构，无杂晶形成。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B1.1

对比例 B1.1 说明以常压水热焙烧、未添加氨水得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B1 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa) 且未添加氨水。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DBY-1.1。

DBY-1.1 的化学组成中, 氧化稀土为 10.1 重%。

图 6 中 b 曲线为对比样品 DBY-1.1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线, 主要存在 1 种介孔孔径分布, 即在 3-4 纳米处存在一种介孔孔径分布, 而在 2-3 纳米处未显示存在另一种介孔孔径分布。

图 7 中 d 曲线为对比样品 DBY-1.1 吸脱附曲线, 滞后环面积较小, 表明介孔体积较少。

DBY-1.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B1.2

对比例 B1.2 说明以常压水热焙烧、添加氨水得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B1 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DBY-1.2。

DBY-1.2 的化学组成中, 氧化稀土为 10.1 重%。

DBY-1.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-1.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C1

实施例 C1 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆, 加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 采用浸渍法负载 7g 氨水, 干燥后, 然后在 500°C 、表观压力 0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PCY-1。

PCY-1 的化学组成中, 氧化稀土为 10.1 重%。

图 6 中 A 曲线为样品 PCY-1 根据 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线, 可以看出, 其至少存在 2 种介孔孔径分布, 分别在 2-3 纳米处和 3-4 纳米处。

图 7 中 C 曲线为样品 PCY-1 的吸脱附曲线, 可以看出, 样品 PCY-1 的吸脱附曲线具有面积较大的滞后环, 表明 PCY-1 样品具有丰富的介孔结构。

样品 PCY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征, 表明其具有纯相的 FAU 晶体结构, 无杂晶形成。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C1

对比例 C1 说明浸渍负载氨水、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C1 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DCY-1。

DCY-1 的化学组成中, 氧化稀土为 10.1 重%。

DCY-1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B2

实施例 B2 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1000 克去离子水混合打浆, 加入 16 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 8 克氯化铵固体, 搅匀后升温至 60°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0, 恒温搅拌 1.5 小时。

经过滤、水洗、干燥后, 外部施加压力并添加含 10 克氯化铵的氯化铵水溶液, 然后在 430°C 、表观压力 0.8MPa、100% 蒸气气氛下加压水热焙烧处理 0.5 小时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PBY-2。

PBY-2 的化学组成中, 氧化稀土为 8.2 重%。

PBY-2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B2.1

对比例 B2.1 说明以常压水热焙烧、未添加氯化铵得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B2 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa) 且未添加氯化铵。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-2.1。

DBY-2.1 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

DBY-2.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-2.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B2.2

对比例 B2.2 说明以常压水热焙烧、添加氯化铵得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B2 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-2.2。

DBY-2.2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

DBY-2.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-2.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C2

实施例 C2 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1000 克去离子水混合打浆，加入 16 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 8 克氯化铵固体，搅匀后升温至 60℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.5 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 10 克氯化铵，干燥后，然后在 430℃、表观压力 0.8MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 0.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-2。

PCY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

PCY-2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C2

对比例 C2 说明浸渍负载氯化铵、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C2 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-2。

DCY-2 的化学组成中，氧化稀土为 8.2 重%。

DCY-2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B3

实施例 B3 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2200 克去离子水混合打浆，加入 24 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，在 520℃、表观压力 0.4MPa、含有质量浓度为 6%的碳酸氢铵水溶液的 100%蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PBY-3。

PBY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

PBY-3 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-3 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B3.1

对比例 B3.1 说明以常压水热焙烧、未添加碳酸氢铵得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B3 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）且未添加碳酸氢铵。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-3.1。

DBY-3.1 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

DBY-3.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-3.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B3.2

对比例 B3.2 说明以常压水热焙烧、添加碳酸氢铵得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B3 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-3.2。

DBY-3.2 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

DBY-3.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-3.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C3

实施例 C3 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2200 克去离子水混合打浆，加入 24 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 12g 碳酸氢铵，干燥后，然后在 520℃、表观压力 0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-3。

PCY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

PCY-3 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-3 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C3

对比例 C3 说明浸渍负载碳酸氢铵、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C3 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-3。

DCY-3 的化学组成中，氧化稀土为 11.4 重%。

DCY-3 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-3 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B4

实施例 B4 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2800 克去离子水混合打浆，加入 28 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.8，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，在 580°C 、表观压力 0.5MPa、含有质量浓度为 9% 的碳酸钠水溶液的 100% 蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PBY-4。

PBY-4 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

PBY-4 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-4 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B4.1

对比例 B4.1 说明以常压水热焙烧、未添加碳酸钠得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B4 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）且未添加碳酸钠。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-4.1。

DBY-4.1 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%

DBY-4.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-4.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B4.2

对比例 B4.2 说明以常压水热焙烧、添加碳酸钠得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B4 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-4.2。

DBY-4.2 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

DBY-4.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-4.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C4

实施例 C4 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2800 克去离子水混合打浆，加入 28 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 80°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 3.8，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 9g 碳酸钠，干燥后，然后在 580°C 、表观压力 0.5MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-4。

PCY-4 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

PCY-4 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-4 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C4

对比例 C4 说明浸渍负载碳酸钠、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C4 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-4。

DCY-4 的化学组成中，氧化稀土为 12.6 重%。

DCY-4 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-4 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B5

实施例 B5 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2000 克去离子水混合打浆，加入 32 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液，搅匀后升温至 70°C 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，在 550°C 、表观压力 0.4MPa、含有 10 克氯化铵的氯化铵与氨水的缓冲溶液的 100%蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小

时, 得到含稀土的 Y 型分子筛样品, 记为 PBY-5-1。

PBY-5 的化学组成中, 氧化稀土为 13.4 重%。

PBY-5 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-5 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B5.1

对比例 B5.1 说明以常压水热焙烧、未添加氯化铵与氨水的缓冲溶液得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B5 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa) 且未添加氯化铵与氨水的缓冲溶液。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DBY-5.1。

DBY-5.1 的化学组成中, 氧化稀土为 13.4 重%。

DBY-5.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-5.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B5.2

对比例 B5.2 说明以常压水热焙烧、添加氯化铵与氨水的缓冲溶液得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B5 的过程, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa)。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品, 记为 DBY-5.2。

DBY-5.2 的化学组成中, 氧化稀土为 13.4 重%。

DBY-5.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-5.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C5

实施例 C5 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 2000 克去离子水混合打浆, 加入 32 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液, 搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.0, 恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 10 克氯化铵与氨水的缓冲溶液，干燥后，然后在 550℃、表观压力 0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 1.5 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-5。

PCY-5 的化学组成中，氧化稀土为 13.4 重%。

PCY-5 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-5 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C5

对比例 C5 说明浸渍负载氯化铵与氨水的缓冲溶液、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C5 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-5。

DCY-5 的化学组成中，氧化稀土为 13.4 重%。

DCY-5 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-5 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B6

实施例 B6 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，在 430℃、表观压力 0.6MPa、含有质量浓度为 6%的盐酸水溶液的 100%蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PBY-6。

PBY-6 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

PBY-6 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-6 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B6.1

对比例 B6.1 说明以常压水热焙烧、未添加盐酸得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B6 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）且未添加盐酸。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-6.1。

DBY-6.1 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

DBY-6.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-6.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B6.2

对比例 B6.2 说明以常压水热焙烧、添加盐酸得到的含稀土的 Y 型分子筛。

同实施例 B6 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-6.2。

DBY-6.2 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

DBY-6.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-6.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C6

实施例 C6 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 2g 盐酸溶液，干燥后，然后在 430℃、表观压力 0.6MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-6。

PCY-6 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

PCY-6 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-6 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征

参数和孔参数见下表。

对比例 C6

对比例 C6 说明浸渍负载盐酸、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C6 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-6。

DCY-6 的化学组成中，氧化稀土为 10.0 重%。

DCY-6 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-6 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 B7

实施例 B7 说明以第 3 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，在 400℃、表观压力 0.8MPa、含有质量浓度为 6% 的氢氧化钠水溶液的 100% 蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PBY-7。

PBY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

PBY-7 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 a 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 c 曲线的特征。

PBY-7 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B7.1

对比例 B7.1 说明以常压水热焙烧、未添加固体氢氧化钠得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B7 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）且未添加固体氢氧化钠。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-7.1。

DBY-7.1 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

DBY-7.1 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，

吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-7.1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 B7.2

对比例 B7.2 说明以常压水热焙烧、添加氢氧化钠得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 B7 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DBY-7.2。

DBY-7.2 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

DBY-7.2 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DBY-7.2 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例 C7

实施例 C7 说明以第 4 种方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆，加入 20 毫升浓度为 357 克 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{L}$ 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体，搅匀后升温至 70℃ 并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5，恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后，采用浸渍法负载 3g 氢氧化钠固体，干燥后，然后在 400℃、表观压力 0.8MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时，得到含稀土的 Y 型分子筛样品，记为 PCY-7。

PCY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

PCY-7 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 A 曲线的特征，吸脱附曲线同图 7 中 C 曲线的特征。

PCY-7 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

对比例 C7

对比例 C7 说明浸渍负载氢氧化钠、以常压水热焙烧得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品。

同实施例 C7 的过程，区别在于焙烧条件为常压（表观压力 0MPa）。

得到的含稀土的 Y 型分子筛对比样品，记为 DCY-7。

DCY-7 的化学组成中，氧化稀土为 9.8 重%。

DCY-7 的 BJH 模型计算得到的孔径分布曲线同图 6 中 b 曲线的特征, 吸脱附曲线同图 7 中 d 曲线的特征。

DCY-7 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。XRD 表征参数和孔参数见下表。

实施例	样品	晶胞 /nm	结晶 度 /(w)	BET 表面 积 m ² /g	介孔 面积 m ² /g	微孔 面积 m ² /g	总孔 体积 cc/g	微孔 体积 cc/g	介孔 体积 cc/g	I ₁ /I ₂
实施例 B1	PBY-1	2.465	52.2	625	28	597	0.315	0.278	0.037	6.2
实施例 C1	PCY-1	2.465	49.6	598	38	560	0.317	0.26	0.057	6.5
对比例 B1.1	DBY-1.1	2.464	42.6	629	15	614	0.309	0.292	0.017	3.4
对比例 B1.2	DBY-1.2	2.462	40.1	592	18	574	0.299	0.281	0.018	3.5
对比例 C1	DCY-1	2.463	41	591	21	570	0.3	0.279	0.021	3.9
实施例 B2	PBY-2	2.464	44.8	575	26	549	0.29	0.256	0.034	5.7
实施例 C2	PCY-2	2.463	41.4	568	30	538	0.287	0.254	0.033	5
对比例 B2.1	DBY-2.1	2.463	43.7	570	18	552	0.282	0.256	0.026	2.8
对比例 B2.2	DBY-2.2	2.461	40.1	560	20	540	0.278	0.254	0.024	3.5
对比例 C2	DCY-2	2.461	39.5	554	20	534	0.276	0.253	0.023	3.7
实施例 B3	PBY-3	2.464	45.8	611	25	586	0.308	0.272	0.036	5.8
实施例 C3	PCY-3	2.463	43	602	31	571	0.303	0.269	0.034	4.9
对比例 B3.1	DBY-3.1	2.463	47.6	597	18	579	0.302	0.269	0.033	3.7
对比例 B3.2	DBY-3.2	2.462	42.8	601	21	580	0.3	0.273	0.027	4.6
对比例 C3	DCY-3	2.462	40.7	594	20	574	0.297	0.264	0.033	4.2
实施例 B4	PBY-4	2.463	43.4	591	24	567	0.3	0.264	0.036	5.6
实施例 C4	PCY-4	2.463	45.5	599	28	571	0.3	0.268	0.032	5.6
对比例 B4.1	DBY-4.1	2.462	40.9	580	15	565	0.287	0.262	0.025	3.9
对比例 B4.2	DBY-4.2	2.458	39.4	572	18	554	0.284	0.258	0.026	4.4
对比例 C4	DCY-4	2.457	38.6	563	17	546	0.271	0.251	0.02	4.5
实施例 B5	PBY-5	2.464	42.8	589	25	564	0.297	0.263	0.034	5.3
实施例 C5	PCY-5	2.463	42.4	585	32	553	0.295	0.247	0.044	5.2
对比例 B5.1	DBY-5.1	2.463	39.6	574	16	558	0.283	0.26	0.023	4.3
对比例 B5.2	DBY-5.2	2.461	39.8	578	18	560	0.286	0.259	0.027	4.4
对比例 C5	DCY-5	2.459	37.9	569	15	554	0.276	0.252	0.024	4.2
实施例 B6	PBY-6	2.463	43.1	572	30	542	0.287	0.256	0.031	5.4
实施例 C6	PCY-6	2.463	41.4	568	30	538	0.287	0.254	0.033	5
对比例 B6.1	DBY-6.1	2.463	43.2	561	20	541	0.271	0.252	0.019	2.7
对比例 B6.2	DBY-6.2	2.462	39.6	558	19	539	0.265	0.248	0.017	4.1
对比例 C6	DCY-6	2.463	40.4	602	18	584	0.302	0.281	0.021	3.7
实施例 B7	PBY-7	2.464	42.4	574	32	542	0.292	0.255	0.037	4.9
实施例 C7	PCY-7	2.463	42.9	572	28	544	0.287	0.256	0.031	5.3
对比例 B7.1	DBY-7.1	2.462	39.9	560	20	540	0.28	0.253	0.027	3.2
对比例 B7.2	DBY-7.2	2.462	38.4	557	19	538	0.276	0.249	0.027	3.8

对比例 C7	DCY-7	2.461	39	553	17	536	0.264	0.242	0.022	3.6
--------	-------	-------	----	-----	----	-----	-------	-------	-------	-----

由表数据可见,本发明方法制备得到的含稀土的 Y 型分子筛介孔面积及介孔体积均明显高于制备对比例的样品,其表现为具有较显著地介孔特性的同时具有更高的结晶度,说明采用调节气氛的加压水热焙烧,显著增加 Y 分子筛介孔丰富度,形成一定程度的分子筛介孔。

实施例 E

实施例 E 说明本发明的含稀土的 Y 型分子筛的制备,所述的含稀土的 Y 型分子筛可用于制备催化裂化催化剂中。

取 100 克 NaY 分子筛和 1800 克去离子水混合打浆,加入 10 克氯化铵固体,搅匀后升温至 70℃,恒温搅拌 2 小时,过滤、水洗、干燥后,加入 20 毫升浓度为 357 克 RE₂O₃/L 的氯化稀土盐溶液及 2 克氯化铵固体,搅匀后升温至 70℃并用稀盐酸调节浆液 pH 值至 4.5,恒温搅拌 1.0 小时。

经过滤、水洗、干燥后,外部施加压力并添加 7g 氨水,然后在 500℃、表观压力 0.3MPa、100%蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2.0 小时,得到含稀土的 Y 型分子筛样品,记为 PEY-1。

PEY-1 的化学组成中,氧化稀土为 10.1 重%。

根据 BJH 模型计算得到 PEY-1 的孔径分布曲线,其中至少存在 3 种介孔孔径分布,分别在 2-3 纳米、3-4 纳米、10-30 纳米处存在 3 种显著介孔分布。

PEY-1 的 2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.25, 10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值为 0.3。

PEY-1 的 XRD 谱图具有与 PAY-1 的 XRD 谱图相似的特征。

PEY-1 的 XRD 谱图显示其 $2\theta=11.8\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值为 6.3。

以下实施例说明本发明提供的催化裂化催化剂。

所用原材料的性质如下:

高岭土(苏州中国高岭土公司,固含量 75 重量%),

铝溶胶(齐鲁催化剂分公司,氧化铝含量为 21.5 重量%),

胶溶拟薄水铝石(固含量 10 重量%)。

催化剂性能测试使用武混三重油,其主要性质如下:

项目	VGO
密度(293K), g/cm ³	0.904

粘度(373K), mPa.s	9.96
残炭, wt%	3.0
C, wt%	85.98
H, wt%	12.86
S, wt%	0.55
N, wt%	0.18
饱和烃, wt%	56.56
芳香烃, wt%	24.75
胶质, wt%	18.75
沥青质, wt%	0.44
Fe, µg/g	5.3
Ni, µg/g	5.0
V, µg/g	0.8
Cu, µg/g	0.04
Na, µg/g	1.2

实施例 A8 至实施例 A14

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品 PAY-1 至 PAY-7，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 AC-1 至 AC-7，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 A8 至对比例 A14

按照实施例 A8 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 A8 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 A1 至对比例 A7 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DAY-1 至 DAY-7，制备的对比催化剂分别记为 DAC-1 至 DAC-7，对比催化剂的具体配比见下表。

实施例	催化剂	含稀土的 Y 型分子筛	高岭土	胶溶拟薄水铝石	铝溶胶
-----	-----	-------------	-----	---------	-----

编号	编号	名称	重量%	重量%	重量%	重量%
A8	AC-1	PAY-1	33	42	15	10
A9	AC-2	PAY-2	33	42	15	10
A10	AC-3	PAY-3	33	42	15	10
A11	AC-4	PAY-4	33	42	15	10
A12	AC-5	PAY-5	33	42	15	10
A13	AC-6	PAY-6	30	42	15	13
A14	AC-7	PAY-7	33	42	15	10
对比例 A8	DAC-1	DAY-1	33	42	15	10
对比例 A9	DAC-2	DAY-2	33	42	15	10
对比例 A10	DAC-3	DAY-3	33	42	15	10
对比例 A11	DAC-4	DAY-4	33	42	15	10
对比例 A12	DAC-5	DAY-5	33	42	15	10
对比例 A13	DAC-6	DAY-6	30	42	15	13
对比例 A14	DAC-7	DAY-7	33	42	15	10

测试例 A2

测试例 A2 说明本发明的催化裂化催化剂的技术效果。

分别将上述催化剂样品 AC-1 至 AC-7 和对比催化剂样品 DAC-1 至 DAC-7 经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理后进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。本发明的催化裂化催化剂具有优异的重油转化能力和更高的汽油收率。

催化 剂	干气, wt%	液化气, wt%	汽油, wt%	柴油, wt%	油浆, wt%	焦炭/转化 率	转化率, wt%
AC-1	1.31	8.04	51.4	18.98	10.07	0.14	70.95
AC-2	1.16	9.98	49.05	19.14	10.18	0.15	69.67
AC-3	1.21	9.22	50.7	17.95	10.43	0.14	70.03
AC-4	1.24	8.36	48.93	19.66	10.77	0.14	69.57
AC-5	1.34	8.17	46.73	18.84	14.16	0.15	66
AC-6	1.23	5.99	46.69	19.71	16.48	0.15	63.81
AC-7	1.28	8.81	45.79	20.68	13.53	0.15	65.79
DAC-1	1.26	7.44	47.53	19.69	12.92	0.16	66.39
DAC-2	1.2	9.21	45.68	19.76	13.02	0.16	65.87
DAC-3	1.3	8.76	46.98	18.64	12.65	0.15	67.43
DAC-4	1.28	9.01	45.79	19.05	12.93	0.15	67.12
DAC-5	1.29	7.54	44.65	18.04	16.54	0.16	63.34
DAC-6	1.3	6.46	44.91	20.56	17.01	0.16	62.43

DAC-7	1.31	8.23	42.98	21.34	15.45	0.16	62.06
-------	------	------	-------	-------	-------	------	-------

实施例 D8 至实施例 D14

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品 PDY-1 至 PDY-7，搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 DC-1 至 DC-7，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 D8 至对比例 D14

按照实施例 D8 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 D8 的含稀土的 Y 型分子筛 PDY-1 分别替换为对比例 D1 至对比例 D7 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DDY-1 至 DDY-7，制备的催化剂分别记为 DDC-1 至 DDC-7。

催化剂以干基计的配比见下表。

实施例 编号	催化剂 编号	含稀土的 Y 型分子筛		高岭土 重量%	胶溶拟薄水铝石 重量%	铝溶胶 重量%
		名称	重量%			
实施例 D8	DC-1	PDY-1	33	42	15	10
对比例 D8	DDC-1	PDY-2	33	42	15	10
实施例 D9	DC-2	PDY-3	33	42	15	10
对比例 D9	DDC-2	PDY-4	33	42	15	10
实施例 D10	DC-3	PDY-5	33	42	15	10
对比例 D10	DDC-3	PDY-6	33	42	15	10
实施例 D11	DC-4	PDY-7	33	42	15	10
对比例 D11	DDC-4	DDY-1	33	42	15	10
实施例 D12	DC-5	DDY-2	33	42	15	10
对比例 D12	DDC-5	DDY-3	33	42	15	10
实施例 D13	DC-6	DDY-4	30	42	15	13
对比例 D13	DDC-6	DDY-5	30	42	15	13
实施例 D14	DC-7	DDY-6	33	42	15	10
对比例 D14	DDC-7	DDY-7	33	42	15	10

测试例 D2

测试例 D2 说明本发明的催化裂化催化剂的技术效果。

分别将上述催化剂样品 DC-1 至 DC-7 和对比催化剂样品 DDC-1 至 DDC-7 经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理后进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。本发明的催化裂化催化剂具有优异的重油转化能力和更高的汽油收率。

催化剂	干气, 重%	液化气, 重%	汽油, 重%	柴油, 重%	油浆, 重%	焦炭/转化率	转化率, 重%
DC-1	1.41	10.15	50.34	18.64	8.09	0.15	73.27
DDC-1	1.35	8.06	47.82	19.87	12.10	0.16	67.42
DC-2	1.26	10.26	49.67	19.14	9.67	0.15	70.26
DDC-2	1.31	9.02	47.33	19.54	11.89	0.16	66.51
DC-3	1.32	9.65	50.24	18.13	9.67	0.15	71.24
DDC-3	1.29	9.21	47.62	18.98	11.67	0.16	65.97
DC-4	1.28	8.67	49.62	19.35	10.12	0.15	70.35
DDC-4	1.30	9.03	46.79	19.96	12.01	0.17	65.48
DC-5	1.36	8.45	47.26	18.75	13.34	0.16	67.36
DDC-5	1.32	9.14	44.68	19.25	15.02	0.17	64.51
DC-6	1.34	6.57	47.13	19.45	15.64	0.16	66.13
DDC-6	1.31	6.64	45.67	19.14	16.03	0.16	63.69
DC-7	1.34	8.98	46.68	20.01	12.46	0.15	67.03
DDC-7	1.31	9.03	43.95	20.89	14.35	0.16	64.68

实施例 B8 和实施例 C8

实施例 B8 和实施例 C8 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B1、实施例 C1），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处

理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-1 和 CC-1，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B8.1、对比例 B8.2、对比例 C8

按照实施例 B8 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B1 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B1.1、对比例 B1.2、对比例 C1 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-1.1、DBY-1.2、DCY-1，制备的对比催化剂分别记为 DBC-1.1、DBC-1.2、DCC-1，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-1、CC-1、对比裂化催化剂 DBC-1.1、DBC-1.2、DCC-1 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B9 和实施例 C9

实施例 B9 和实施例 C9 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B2、实施例 C2），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-2 和 CC-2，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B9.1、对比例 B9.2、对比例 C9

按照实施例 B9 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B2 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B2.1、对比例 B2.2、对比例 C2 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-2.1、DBY-2.2、DCY-2，制备的对比催化剂分别记为 DBC-2.1、DBC-2.2、DCC-2，对比催化剂以干基计的具体配比见下

表。

测试

将裂化催化剂 BC-2、CC-2、对比裂化催化剂 DBC-2.1、DBC-2.2、DCC-2 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B10 和实施例 C10

实施例 B10 和实施例 C10 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B3、实施例 C3），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-3 和 CC-3，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B10.1、对比例 B10.2、对比例 C10

按照实施例 B10 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B3 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B3.1、对比例 B3.2、对比例 C3 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-3.1、DBY-3.2、DCY-3，制备的对比催化剂分别记为 DBC-3.1、DBC-3.2、DCC-3，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-3、CC-3、对比裂化催化剂 DBC-3.1、DBC-3.2、DCC-3 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B11 和实施例 C11

实施例 B11 和实施例 C11 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B4、实施例 C4），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-4 和 CC-4，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B11.1、对比例 B11.2、对比例 C11

按照实施例 B11 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B4 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B4.1、对比例 B4.2、对比例 C4 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-4.1、DBY-4.2、DCY-4，制备的对比催化剂分别记为 DBC-4.1、DBC-4.2、DCC-4，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-4、CC-4、对比裂化催化剂 DBC-4.1、DBC-4.2、DCC-4 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B12 和实施例 C12

实施例 B12 和实施例 C12 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B5、实施例 C5），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%

的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-5 和 CC-5，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B12.1、对比例 B12.2、对比例 C12

按照实施例 B12 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B5 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B5.1、对比例 B5.2、对比例 C5 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-5.1、DBY-5.2、DCY-5，制备的对比催化剂分别记为 DBC-5.1、DBC-5.2、DCC-5，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-5、CC-5、对比裂化催化剂 DBC-5.1、DBC-5.2、DCC-5 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B13 和实施例 C13

实施例 B13 和实施例 C13 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B6、实施例 C6），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-6 和 CC-6，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B13.1、对比例 B13.2、对比例 C13

按照实施例 B13 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B6 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B6.1、对比例 B6.2、对比例 C6 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-6.1、DBY-6.2、DCY-6，制备的对比催化剂分别记为 DBC-6.1、DBC-6.2、DCC-6，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-6、CC-6、对比裂化催化剂 DBC-6.1、DBC-6.2、DCC-6 分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

实施例 B14 和实施例 C14

实施例 B14 和实施例 C14 说明本发明的裂化催化剂的制备。

将拟薄水铝石与去离子水混合打浆，并向得到的浆液中加入浓度为 36 重量%的盐酸胶溶，酸铝比（所述 36 重量%盐酸与以干基计的拟薄水铝石的重量比）为 0.20，升温至 65℃酸化 1 小时，分别加入以干基计的高岭土的浆液和铝溶胶，搅拌 20 分钟，之后再向其中分别加入以干基计的含稀土的 Y 型分子筛样品（实施例 B7、实施例 C7），搅拌 30 分钟得到固含量 30 重量%的浆液，喷雾干燥制成微球催化剂。

然后将微球催化剂在 500℃焙烧 1 小时，再在 60℃下用氯化铵水溶液洗涤（其中，氯化铵：微球催化剂：水=0.2:1:10）至氧化钠含量小于 0.30 重量%，然后使用去离子水进行多次洗涤并过滤，放置 120℃恒温烘箱中进行干燥处理 12 小时，得到的催化剂分别记为 BC-7 和 CC-7，催化剂以干基计的具体配比见下表。

对比例 B14.1、对比例 B14.2、对比例 C14

按照实施例 B14 的方法制备催化剂，不同的是，将实施例 B7 的含稀土的 Y 型分子筛分别替换为对比例 B7.1、对比例 B7.2、对比例 C7 制备的含稀土的 Y 型分子筛对比样品 DBY-7.1、DBY-7.2、DCY-7，制备的对比催化剂分别记为 DBC-7.1、DBC-7.2、DCC-7，对比催化剂以干基计的具体配比见下表。

测试

将裂化催化剂 BC-7、CC-7、对比裂化催化剂 DBC-7.1、DBC-7.2、DCC-7

分别经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理，进行重油微反评价。

重油微反评价条件：催化剂装量 5 克，原料油为武混三重油，进油量为 1.384 克，反应温度为 500℃，再生温度为 600℃。

评价结果见下表。

由表可见，本发明制备的催化剂具有优异的重油转化能力和更高的汽油收率。例如，相比于 DBC-1.1，本发明的 BC-1 样品经 800℃、100%水蒸气、17 小时水热老化处理后表现出具有较优异的重油裂化活性，转化率提高 6.22 个百分点，汽油收率提高 5.15 个百分点，焦炭/转化率下降 0.01。

催化剂 实施例 编号	催化剂组成 (重量%)					重油微反实验结果						
	催化剂 编号	稀土 Y 型 分子筛	高岭土	胶溶拟薄 水铝石	铝溶胶	干气 重%	液化气 重%	汽油 重%	柴油 重%	油浆 重%	焦炭/ 转化率	转化率, 重%
实施例 B8	BC-1	33	42	15	10	1.37	10.85	52.68	18.14	8.64	0.15	72.61
实施例 C8	CC-1	33	42	15	10	1.52	10.67	52.73	16.51	7.82	0.14	73.67
对比例 B8.1	DBC-1.1	33	42	15	10	1.26	7.44	47.53	19.69	12.92	0.16	66.39
对比例 B8.2	DBC-1.2	33	42	15	10	1.31	7.98	47.99	18.87	12.01	0.16	66.97
对比例 C8	DCC-1	33	42	15	10	1.34	8.67	48.24	18.13	11.46	0.16	67.03
实施例 B9	BC-2	33	42	15	10	1.28	10.23	49.35	18.79	9.45	0.15	69.98
实施例 C9	CC-2	33	42	15	10	1.32	9.96	49.69	18.01	9.26	0.15	70.56
对比例 B9.1	DBC-2.1	33	42	15	10	1.2	9.21	45.68	19.76	13.02	0.16	65.87
对比例 B9.2	DBC-2.2	33	42	15	10	1.36	9.02	47.24	19.35	11.24	0.16	67.86
对比例 C9	DCC-2	33	42	15	10	1.33	9.76	47.76	18.35	11.04	0.16	68.27
实施例 B10	BC-3	33	42	15	10	1.3	9.62	51.35	17.38	9.68	0.15	70.87
实施例 C10	CC-3	33	42	15	10	1.3	9.89	51.96	16.78	9.43	0.15	71.12
对比例 B10.1	DBC-3.1	33	42	15	10	1.3	8.76	46.98	18.64	12.65	0.15	67.43

催化剂 实施例 编号	催化剂组成 (重量%)					重油微反实验结果						
	催化剂 编号	稀土 Y 型 分子筛	高岭土	胶溶拟薄 水铝石	铝溶胶	干气 重%	液化气 重%	汽油 重%	柴油 重%	油浆 重%	焦炭/ 转化率	转化率, 重%
对比例 B10.2	DBC-3.2	33	42	15	10	1.35	9.24	48.94	18.1	11.32	0.16	68.74
对比例 C10	DCC-3	33	42	15	10	1.29	9.32	49.32	17.54	10.87	0.16	69.02
实施例 B11	BC-4	33	42	15	10	1.29	8.98	49.67	18.32	9.89	0.15	70.25
实施例 C11	CC-4	33	42	15	10	1.32	9.42	50.23	17.61	9.54	0.15	70.65
对比例 B11.1	DBC-4.1	33	42	15	10	1.28	9.01	45.79	19.05	12.93	0.15	67.12
对比例 B11.2	DBC-4.2	33	42	15	10	1.32	8.31	48.02	19.23	11.43	0.16	68.02
对比例 C11	DCC-4	33	42	15	10	1.33	8.87	48.34	18.79	11.05	0.16	68.35
实施例 B12	BC-5	33	42	15	10	1.32	8.78	47.36	18.12	13.02	0.15	67.23
实施例 C12	CC-5	33	42	15	10	1.3	9.12	48.23	17.14	12.31	0.15	68.21
对比例 B12.1	DBC-5.1	33	42	15	10	1.29	7.54	44.65	18.04	16.54	0.16	63.34
对比例 B12.2	DBC-5.2	33	42	15	10	1.3	8.56	45.56	19.04	14.89	0.16	65.12
对比例 C12	DCC-5	33	42	15	10	1.26	8.78	46.01	18.47	14.34	0.16	65.56
实施例 B13	BC-6	30	42	15	13	1.27	6.72	47.03	18.21	15.26	0.15	65.23
实施例 C13	CC-6	30	42	15	13	1.29	7.63	47.45	17.42	14.51	0.15	66.24
对比例 B13.1	DBC-6.1	30	42	15	13	1.3	6.46	44.91	20.56	17.01	0.16	62.43
对比例 B13.2	DBC-6.2	30	42	15	13	1.3	7.45	47.06	17.25	11.73	0.16	67.01
对比例 C13	DCC-6	30	42	15	13	1.3	7.45	47.06	17.25	11.73	0.16	67.01
实施例 B14	BC-7	33	42	15	10	1.32	9.03	46.04	19.86	12.79	0.15	67.06
实施例 C14	CC-7	33	42	15	10	1.31	9.35	46.54	19.13	12.01	0.15	67.75

催化剂 实施例 编号	催化剂组成 (重量%)					重油微反实验结果						
	催化剂 编号	稀土 Y 型 分子筛	高岭土	胶溶拟薄 水铝石	铝溶胶	干气 重%	液化气 重%	汽油 重%	柴油 重%	油浆 重%	焦炭/ 转化率	转化率, 重%
对比例 B14.1	DBC-7.1	33	42	15	10	1.31	8.23	42.98	21.34	15.45	0.16	62.06
对比例 B14.2	DBC-7.2	33	42	15	10	1.3	8.89	43.59	20.65	15.01	0.16	65.13
对比例 C14	DCC-7	33	42	15	10	1.29	9.13	44.11	20.1	14.29	0.16	65.42

权 利 要 求

1. 一种含稀土的 Y 型分子筛，其特征在于至少存在 2-3 纳米和 3-4 纳米处两种介孔孔径分布。

2. 按照权利要求 1 的分子筛，其特征在于在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与 3-4 纳米孔径分布的峰面积比值 ≥ 0.05 、优选 ≥ 0.1 、更优选为 0.1 至 0.4。

3. 按照前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于其稀土含量以氧化稀土计为 2 至 18 重量%，优选 8 至 15 重量%，晶胞常数为 2.440 至 2.470nm，结晶度为 30 至 60%。

4. 按照前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于 X 射线衍射图中 $2\theta=11.8\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_1 与 $2\theta=12.3\pm 0.1^\circ$ 峰的强度 I_2 的比值 ≥ 4.0 、优选为 4.5 至 6.0，例如 ≥ 4.8 ，或者 4.9 至 7.0。

5. 按照前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于在分子筛的 BJH 孔径分布曲线中，还存在 10-30 纳米处介孔孔径分布，其中，2-3 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.1，例如，大于 0.12、大于 0.15、更优选 0.18 至 0.26，10-30 纳米孔径分布的峰面积与总孔的峰面积的比值大于 0.2，例如，大于 0.22、大于 0.25、更优选 0.27 至 0.32。

6. 按照前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于所述分子筛的介孔体积大于 0.03cc/g，例如 0.031 cc/g 至 0.037cc/g 或 0.031cc/g 至 0.057cc/g。

7. 权利要求 1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛的制备方法，其特征在于包括将含稀土的 NaY 分子筛在外部施加压力和外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理的步骤，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01 至 1.0MPa、例如 0.1 至 0.8MPa、优选 0.3 至 0.6MPa，并含 1 至 100%水蒸气，例如含 30% 至 100%水蒸气、优选 60 至 100%水蒸气。

8. 按照权利要求 7 的方法，其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是由将 NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理的步骤 A 得到。

9. 按照权利要求 7 的方法，其中所述的含稀土的 NaY 分子筛是通过以下步骤 (1) 和 (2) 得到的：

(1) 将 NaY 分子筛与铵盐进行部分铵交换以脱除 10-80% 的钠离子，过滤、洗涤、干燥得到 NH₄NaY 分子筛；

(2) 将步骤 (1) 得到的 NH₄NaY 分子筛与稀土盐溶液或者稀土盐溶液和铵盐的混合溶液进行接触处理，过滤、水洗、干燥，得到含稀土的 NaY 分子筛。

10. 按照权利要求 7-9 中任一项的方法，其中所述的水的气氛环境是纯水的气氛环境或含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境。

11. 按照权利要求 7-10 中任一项的方法，其中

所述的稀土盐溶液选自镧、铈、镨、钕离子的一种或多种在内的氯化物水溶液；

所述的铵盐选自氯化铵、硝酸铵、碳酸铵和碳酸氢铵中的任意一种或者多种的混合物。

12. 按照权利要求 7-11 中任一项的方法，其中步骤 A 或步骤 (2) 在 pH=3.0 至 5.0、水筛重量比 5 至 30，室温至 100℃ 下进行，任选地，交换时间是至少 0.3 小时。

13. 按照权利要求 7-12 中任一项的方法，其中所述的气氛环境，其表观压力优选为 0.1 至 0.8MPa、更优选 0.3 至 0.6MPa，含 30% 至 100% 水蒸气、优选 60 至 100% 水蒸气。

14. 按照权利要求 7-13 中任一项的方法，其中所述的水热焙烧处理的步骤在 300 至 800℃、优选 400 至 600℃ 下进行。

15. 按照权利要求 7-14 中任一项的方法，其中所述的水的气氛环境是含酸性物质或碱性物质的水溶液的气氛环境，所述的酸性物质选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、盐酸、硫酸、硝酸中的一种或多种的混合物；所述的碱性物质包含氨水、氨水与氯化铵的缓冲溶液、氢氧化钠、偏铝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种的混合物。

16. 按照权利要求 10-15 中任一项的方法，其中所述的含酸性物质或碱性物质的水溶液的质量浓度为 0.1-20%。

17. 一种催化裂化催化剂，其中所述催化裂化催化剂含有 20-60 重量% 的前述权利要求 1-6 中任一项的含稀土的 Y 型分子筛、10-30 重量% 的无机氧化物粘结剂和 30-50 重量% 的天然矿物质。

18. 权利要求 17 的催化裂化催化剂，其中所述的天然矿物质选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、凸凹棒石、海泡石、埃洛石、水滑石、膨润土和累托土中的至少一种，所述的无机氧化物粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、胶溶拟薄水铝石、硅铝溶胶和含磷铝溶胶中的至少一种。