

权 利 要 求

1. 一种含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，在其 ^{27}Al -MAS-NMR 中，化学位移为 $39\pm 3\text{ppm}$ 共振信号峰面积与化学位移为 $54\text{ppm}\pm 3\text{ppm}$ 共振信号峰面积的比值为 ≥ 1 ，例如 ≥ 5 或 ≥ 8 ；进一步地，例如， ≥ 10 或 ≥ 12 ；更进一步地，例如，12-25 或 14-25。

2. 一种含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛，其特征在于，在其表面 XPS 元素分析中， n_1/n_2 的值为 ≤ 0.1 或 ≤ 0.08 ，例如， ≤ 0.09 或 ≤ 0.07 ，进一步地，例如， $n_1/n_2 \leq 0.08$ 或 ≤ 0.06 ，更进一步地，例如，0.04-0.07 或 0.02-0.05；

其中， n_1 表示磷的摩尔数， n_2 表示硅和铝的总摩尔数。

3. 根据前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，其特征在于，所述的含磷的或磷改性的分子筛是含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛；例如，其介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm。

4. 根据前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，其特征在于，在其表面 XPS 元素分析中， n_1/n_2 的值为 ≤ 0.1 或 ≤ 0.08 ，例如， ≤ 0.09 或 ≤ 0.07 ，进一步地，例如， $n_1/n_2 \leq 0.08$ 或 ≤ 0.06 ，更进一步地，例如，0.04-0.07 或 0.02-0.05；

其中， n_1 表示磷的摩尔数， n_2 表示硅和铝的总摩尔数。

5. 根据前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，其特征在于，该分子筛经过 800°C 、100% 水蒸气条件 17h 的水热老化后，在其 NH_3 -TPD 图谱中，脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积的比重为 $\geq 40\%$ 或 $\geq 45\%$ ；例如， $\geq 42\%$ 或 $\geq 50\%$ ；进一步地，例如， $\geq 45\%$ 或 $\geq 60\%$ ；更进一步地，例如，48%-85% 或 60%-80%。

6. 根据前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，其特征在于，当磷和铝均以摩尔计时，二者的比值为 0.01-2；例如，0.1-1.5；进一步地，例如，0.2-1.5 或 0.3-1.3。

7. 一种制备前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法，其特征在于，该制备方法包括：将含磷化合物与 ZSM-5 分子筛进行接触，经干燥处理后，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并回收产物；

所述的接触是采用浸渍法使温度为 $0-150^\circ\text{C}$ 的含磷化合物的水溶液与 $0-150^\circ\text{C}$ 的 ZSM-5 分子筛在基本相同的温度下(混合)接触至少 0.1 小时，或者，

所述的接触是将含磷化合物、ZSM-5 分子筛和水混合打浆后在 $0-150^\circ\text{C}$ 下保持至少 0.1 小时；

所述的气氛环境，其表观压力为 0.01-1.0MPa 并含 1-100% 水蒸气；

其中所述的 ZSM-5 分子筛是 HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛，例如，所述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%、平均孔径为 2-20nm。

8. 根据前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法，其特征在于，所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物；

例如，所述的有机磷化物选自磷酸三甲酯、三苯基磷、三甲基亚磷酸酯、四丁基溴化磷、四丁基氯化磷、四丁基氢氧化磷、三苯基乙基溴化磷、三苯基丁基溴化磷、三苯基苄基溴化磷、六甲基磷酰三胺、二苄基二乙基磷、1,3-二甲苯双三乙基磷；和/或

例如，所述的无机磷化物选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷

酸硼。

9. 根据前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 其特征在于, 所述的 ZSM-5 分子筛中, $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。

10. 根据前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 其特征在于, 所述的含磷化合物以磷计、所述的 ZSM-5 分子筛以铝计, 二者的摩尔比值为 0.01-2; 例如, 0.1-1.5; 进一步地, 例如, 0.2-1.5 或 0.3-1.3。

11. 根据前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 其特征在于, 所述的接触, 水筛重量比为 0.5-1, 所述的接触在 50-150°C、例如 70-130°C 的条件下进行 0.5-40 小时。

12. 根据前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 其特征在于, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.1-0.8MPa、例如 0.3-0.6MPa, 含 30-100% 水蒸气、例如含 60-100% 水蒸气;

所述的水热焙烧处理是在 200-800°C、例如 300-500°C 下进行。

13. 一种催化裂解助剂, 其特征在于, 以所述催化裂解助剂的干基为基准, 所述催化裂解助剂含有 5-75 重量%的前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛。

14. 根据前述权利要求中任一项的催化裂解助剂, 其特征在于, 以所述催化裂解助剂的干基为基准, 还含有 1-40 重量%的粘结剂和 0-65 重量%的第二粘土。

15. 根据前述权利要求中任一项的催化裂解助剂, 其特征在于, 所述的粘结剂包括或者为磷铝无机粘结剂。

16. 根据前述权利要求中任一项的催化裂解助剂, 其特征在于, 所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂。

17. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂解助剂的方法, 其特征在于, 该制备方法包括, 将含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛、粘结剂与可选加入的第二粘土混合打浆并经喷雾干燥后得到所述的催化裂解助剂,

其中所述的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛是前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛, 或者是使用前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法制备的。

18. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法, 其特征在于, 所述的粘结剂包括磷铝无机粘结剂和/或其他无机粘结剂。

19. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法, 其特征在于, 所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;

以所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂干基重量为基准, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 10-40 重量%、例如 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-90 重量%、例如 45-80 重量%的磷组分以及以干基计大于 0 且不超过 40 重量%的第一粘土, 且

所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂 P/Al 重量比为 1.0-6.0, pH 为 1-3.5, 固含量为 15-60 重量%;

所述第一粘土包括高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土中的至少一种;

所述其他无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

20. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法, 其特征在于,

所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石、多水高岭土、埃洛石、水滑石、膨润土以及硅藻土中的至少一种。

21. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其特征在于,以所述催化裂解助剂的总重量为基准,所述粘结剂包括以干基重量计 3-39 重量%的所述磷铝无机粘结剂和以干基重量计 1-30 重量%的所述其他无机粘结剂,所述其他无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

22. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其特征在于,该方法还包括:将所述喷雾干燥所得产物进行第一焙烧、洗涤和可选的干燥处理,得到所述催化裂解助剂;其中所述第一焙烧的焙烧温度为 300-650°C,焙烧时间为 0.5-8h;所述干燥处理的温度为 100-200°C,干燥时间为 0.5-24h。

23. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其特征在于,该方法还包括:采用如下步骤制备所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂:将氧化铝源、所述第一粘土与水打浆分散成固含量为 5-48 重量%的浆液;其中所述的氧化铝源为能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝,相对于 10-40 重量份、例如 15-40 重量份的以 Al_2O_3 计的氧化铝源,以干基重量计的所述第一粘土的用量大于 0 重量份且不超过 40 重量份;搅拌下按照 $\text{P}/\text{Al}=1-6$ 的重量比向所述浆液中加入浓磷酸,并使所得混合浆液在 50-99°C 反应 15-90 分钟;其中所述的 P/Al 中 P 为磷酸中的以单质计的磷的重量, Al 为氧化铝源中以单质计的铝的重量。

24. 一种催化裂解催化剂,其特征在于,以所述催化裂解催化剂的干基为基准,所述催化裂解催化剂含有以干基计 1-25 重量%的 Y 型分子筛、以干基计 5-50 重量%的前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛、以干基计 1-60 重量%的无机粘结剂和可选加入的以干基计 0-60 重量%的第二粘土,所述无机粘结剂包括磷铝无机粘结剂和/或其他无机粘结剂。

25. 根据前述权利要求中任一项的催化裂解催化剂,其特征在于,所述 Y 型分子筛包括 PSRY-S 分子筛、含稀土的 PSRY-S 分子筛、PSRY 分子筛、含稀土的 PSRY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、REHY 分子筛和 HY 分子筛的至少一种;例如,所述 Y 型分子筛包括 PSRY 分子筛、含稀土的 PSRY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、REHY 分子筛和 HY 分子筛的至少一种。

26. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂解催化剂的方法,其特征在于,该方法包括:将包括 Y 型分子筛、含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛和无机粘结剂在内的物料进行混合打浆和喷雾干燥,并可选地进行焙烧处理,得到所述的催化裂解催化剂;其中,所述的物料中可选的加入第二粘土;以干基计,所述 Y 型分子筛、所述的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛、所述无机粘结剂和所述第二粘土的重量用量比为(1-25):(5-50):(1-60):(0-60);

其中所述无机粘结剂包括磷铝无机粘结剂和/或其他无机粘结剂,

所述的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛是前述权利要求中任一项的含磷的或磷改性的分子筛,或者是使用前述权利要求中任一项的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法制备的。

27. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法,其特征在于,所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;

以所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂干基重量为基准,所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 10-40 重量%、例如 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-90 重量%、例如 45-80 重量%的磷组分以及以干基计大于 0 且不超过 40 重

量%的第一粘土, 且

所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂 P/Al 重量比为 1.0-6.0, pH 为 1-3.5, 固含量为 15-60 重量%;

所述第一粘土包括高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土中的至少一种;

所述其他无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

28. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其特征在于, 所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石、多水高岭土、埃洛石、水滑石、膨润土以及硅藻土中的至少一种。

29. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其特征在于, 以所述催化裂解催化剂的干基为基准, 含有以干基重量计 3-40 重量%的磷铝无机粘结剂或者含有 3-40 重量%的磷铝无机粘结剂和 1-30 重量%的其他无机粘结剂, 所述其他无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

30. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其特征在于, 所述 Y 型分子筛包括 PSRY-S 分子筛、含稀土的 PSRY-S 分子筛、PSRY 分子筛、含稀土的 PSRY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、REHY 分子筛和 HY 分子筛的至少一种; 例如, 所述 Y 型分子筛包括 PSRY 分子筛、含稀土的 PSRY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、REY 分子筛、REHY 分子筛和 HY 分子筛的至少一种。

31. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其特征在于, 该方法还包括: 将所述焙烧得到的产物进行洗涤和可选的干燥处理, 得到所述催化裂解催化剂; 其中所述第一焙烧处理的焙烧温度为 300-650°C, 焙烧时间为 0.5-12h。

32. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其特征在于, 该方法还包括: 采用如下步骤制备所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂: 将氧化铝源、所述第一粘土与水打浆分散成固含量为 5-48 重量%的浆液; 其中所述的氧化铝源为能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝, 相对于 10-40 重量份、例如 15-40 重量份的以 Al_2O_3 计的氧化铝源, 以干基重量计的所述第一粘土的用量大于 0 重量份且不超过 40 重量份; 搅拌下按照 P/Al=1-6 的重量比向所述浆液中加入浓磷酸, 并使所得混合浆液在 50-99°C 反应 15-90 分钟; 其中所述的 P/Al 中 P 为磷酸中的以单质计的磷的重量, Al 为氧化铝源中以单质计的铝的重量。

33. 由前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法制备得到的催化裂解助剂。

34. 由前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法制备得到的催化裂解催化剂。

35. 一种烃油催化裂解的方法, 其特征在于, 该方法包括: 在催化裂解条件下, 使烃油与前述权利要求中任一项的催化裂解助剂接触反应。

36. 根据前述权利要求中任一项的烃油催化裂解的方法, 其特征在于, 该方法包括: 在所述催化裂解条件下, 使所述烃油与含有所述的催化裂解助剂和一种催化裂解催化剂的催化剂混合物接触反应; 在所述的催化剂混合物中, 所述的催化裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

37. 根据前述权利要求中任一项的烃油催化裂解的方法, 其中, 所述催化

裂解条件包括：反应温度为 500-800°C；所述烃油选自原油、石脑油、汽油、常压渣油、减压渣油、常压蜡油、减压蜡油、直馏蜡油、丙烷轻/重脱油、焦化蜡油和煤液化产物中的一种或几种。

38. 前述权利要求中任一项的催化裂解催化剂的应用方法。

39. 根据前述权利要求中任一项的应用方法，包括：在催化裂解反应条件下，使烃油与所述催化裂解催化剂接触反应，其中所述催化裂解反应条件包括：反应温度为 500-800°C。

40. 根据前述权利要求中任一项的应用方法，其中，所述烃油选自原油、石脑油、汽油、常压渣油、减压渣油、常压蜡油、减压蜡油、直馏蜡油、丙烷轻/重脱油、焦化蜡油和煤液化产物中的一种或几种。