

一种含磷改性分子筛的催化裂解剂、 其制备方法、制备系统、和其用途

技术领域

5 本发明涉及一种含磷改性分子筛的催化裂解剂、其制备方法、制备系统、和其用途。更特别地，本发明涉及一种含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解催化剂或含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解助剂，其短流程制备方法和制备系统，和其用途。

背景技术

10 具有 MFI 结构的 ZSM-5 分子筛是 1972 年由美国 Mobil 公司开发的用途广泛的沸石分子筛催化材料。该分子筛具有三维交叉的孔道结构，沿 a 轴向的孔道为直孔，其截面尺寸为 $0.54 \times 0.56 \text{nm}$ ，近似圆形，沿 b 轴向的孔道是 Z 字形孔，其截面尺寸为 $0.51 \times 0.56 \text{nm}$ ，系椭圆形。ZSM-5 分子筛孔口由十元环构成，孔口大小介于小孔沸石和大孔沸石之间，因此具有独特的择形催化作用。ZSM-5 分子筛孔道结构独特，并有良好的择形催化和异构化性能、高热和水热稳定性、高比表面积、宽硅铝比变化范围、独特的表面酸性和较低结碳量的特点，被广泛用作催化剂和催化剂载体，并成功用于烷基化、异构化、歧化、催化裂化、甲醇制汽油、甲醇制烯烃等生产工艺。ZSM-5 分子筛被引入到催化裂化和碳四烃催化裂解中，表现出优异的催化性能，利用其分子择形性可以大幅度提高低碳烯烃的产率。

20 自从 1983 年起，ZSM-5 分子筛作为催化裂化辛烷值助剂开始应用于催化裂化工艺，旨在提高催化裂化汽油的辛烷值和低碳烯烃的选择性。US3758403 最早报道了 ZSM-5 作为增产丙烯的活性组元与 REY 一起制备成 FCC 催化剂，US5997728 公开了采用不经任何改性的 ZSM-5 分子筛作为增产丙烯的助剂，它们的丙烯收率均不高。虽然 ZSM-5 分子筛具有良好的择形性能和异构化性能，但是其不足之处是水热稳定性差，苛刻的高温水热条件下易失活，使催化性能降低。

25 20 世纪 80 年代，Mobil 公司就发现磷能改善 ZSM-5 分子筛的水热稳定性，同时磷对 ZSM-5 分子筛进行改性后可提高低碳烯烃收率。常规添加剂通常含有经磷活化的 ZSM-5，其使初级裂化产物(例如汽油烯烃)选择性转化成 C3 和 C4 烯烃。ZSM-5 分子筛在合成后引入适量的无机磷化合物改性，可在苛刻的水热条件下可稳定骨架铝。

CN106994364A 公开了一种磷改性 ZSM-5 分子筛的方法，该方法是先以选自磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和磷酸铵中的一种或多种的含磷化合物与高碱金属离子含量的 ZSM-5 分子筛混合得到具有磷以 P_2O_5 计、至少 0.1wt% 的载持量的混合物，混合物经干燥、焙烧，再进行铵交步骤
5 和水洗步骤，使得其中碱金属离子含量降到 0.10wt% 以下，然后历经干燥和在 400-1000℃ 和 100% 水蒸气条件下水热老化的步骤。该方法得到的含磷 ZSM-5 分子筛，总酸量高，具有优异的裂解转化率和丙烯的选择性，同时具有较高的液化气收率。

CN1506161A 公开了一种多级孔 ZSM-5 分子筛进行改性的方法，该方法包括按照常规的步骤：合成→过滤→铵交换→烘干→焙烧，得到多级孔 ZSM-5 分子筛，然后用磷酸对该多级孔 ZSM-5 分子筛进行改性，再烘干、焙烧，从而得到磷改性的多级孔 ZSM-5 分子筛。其中， P_2O_5 载持量通常在 1-7wt% 范围内。然而，磷酸或磷酸铵盐在焙烧过程中会自聚生成不同聚集态的磷物种，水热处理过程中只有进入孔内的磷酸根与骨架铝相
15 互作用保留 B 酸中心，降低磷物种的分布。

虽然采用适量的无机磷化物对 ZSM-5 分子筛进行改性，可减缓骨架脱铝，提高水热稳定性，而且磷原子会与扭曲的四配位骨架铝结合生成弱 B 酸中心，从而达到较高的长链烷烃裂解的转化率和较高的轻烯烃选择性，但是过量的无机磷化物用于对 ZSM-5 分子筛进行改性，会堵塞分子筛的孔道，使孔体积和比表面积降低，并大量占据强 B 酸中心。而且，现有技术
20 在焙烧过程中磷酸或磷酸铵盐会自聚生成不同聚集态的磷物种，磷与骨架铝配位不充分，磷的利用效率较低，磷改性并不总是得到令人满意的水热稳定性改善结果。因此，急需新的技术促进磷与骨架铝配位，提高磷改性 ZSM-5 分子筛的水热稳定性，进一步提高裂解活性。

25 催化裂解催化剂或催化裂解助剂，两者在本文中统称为催化裂解剂，两者的区别在于活性组分不同，通常，将仅含有磷改性分子筛的催化裂解剂称为催化裂解助剂，而含有磷改性分子筛以及至少一种非磷改性分子筛（即，未被磷改性的分子筛）的催化裂解剂称为催化裂解催化剂。

在现有技术工业生产中，催化裂解催化剂或催化裂解助剂的制备流程相似（见图 1 和图 2），包括将 MFI 结构分子筛经过磷改性处理（含磷溶
30 液浸渍处理）、干燥（闪蒸干燥）、一次焙烧、原料（包括磷改性的 MFI 结构分子筛和其他分子筛（如果有的话）、无机粘结剂等）混合成型（喷

雾干燥)、和二次焙烧得到催化裂解催化剂或催化裂解助剂成品。为了提升磷交换改性 MFI 结构分子筛的水热稳定性,现有技术需要进行两次焙烧过程,制备成本高,其流程比较复杂。

发明内容

5 本发明的目的之一是针对现有技术中催化裂解催化剂和催化裂解助剂中的分子筛如 MFI 结构分子筛为了提升其水热稳定性而进行的磷改性过程复杂以及催化裂解催化剂或催化裂解助剂制备流程较复杂的问题,提供一种简化流程的催化裂解催化剂或催化裂解助剂的制备方法,以及由此获得的催化裂解催化剂或催化裂解助剂(在本发明中,统称为催化裂解剂)。

10 本发明的目的之二是提供用于上述简化流程的制备方法的制备系统。

为了实现上述目的,本发明提供了一种制备催化裂解剂(催化裂解催化剂或催化裂解助剂)的方法,其特征在于该方法包括:

将包括下述组分的原料混合打浆并成型:

磷改性分子筛(如磷改性 MFI 结构分子筛);

15 任选地,非磷改性分子筛(例如 FAU 结构分子筛,如 Y 型分子筛);

无机粘结剂;和

任选地,第二粘土;

将成型物在外部施加压力以及外部添加水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理;

20 所述的磷改性分子筛是将温度为 0-150℃的分子筛与温度为 0-150℃的含磷化合物的水溶液通过浸渍接触(交换)处理得到的;

所述的水热焙烧处理,其表观压力为 0.01-1.0MPa 并含 1-100%水蒸气;

所述的水热焙烧处理是在 200-800℃下进行。

25 为了实现上述目的,本发明还提供了一种催化裂解剂,其活性组分由磷改性分子筛(如磷改性 MFI 结构分子筛)和非磷改性分子筛(例如 FAU 结构分子筛,如 Y 型分子筛)组成或者仅由磷改性分子筛(如磷改性 MFI 结构分子筛)组成,利用电子探针显微分析(EPMA),

催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq$ 65%、优选 D 值 $\geq$ 68%,前提是活性组分由磷改性分子筛(如磷改性 MFI 结构分子筛)和非磷改性分子筛(例如 FAU 结构分子筛,如 Y 型分子筛)组成,或者

30 催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq$ 82%、优选 D 值 $\geq$ 84%,前提是活性组分仅由磷改性分子筛(如磷改性 MFI 结构分子筛)组成。

在本发明中，以干基计，所述的催化裂解剂或所述的催化裂解催化剂含有：

1-25 重量%的非磷改性分子筛（例如 FAU 结构分子筛，如 Y 型分子筛）；

5 5-50 重量%的磷改性分子筛（如磷改性 MFI 结构分子筛）；

1-60 重量%的无机粘结剂；和

任选地，0-60 重量%的第二粘土。

在本发明中，以干基计，所述的催化裂解剂或所述的催化裂解助剂含有：

10 5-75 重量%的磷改性分子筛（如磷改性 MFI 结构分子筛），不含非磷改性分子筛；

1-40 重量%的无机粘结剂；和

任选地，0-65 重量%的第二粘土。

在本发明中，所述的非磷改性分子筛（例如 FAU 结构分子筛，如 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。

在本发明中，所述的无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶、水玻璃和磷铝无机粘结剂中的至少一种；优选地，所述的无机粘结剂包含磷铝无机粘结剂，更优选地，所述的无机粘结剂为磷铝无机粘结剂。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。当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时，所述的含第一粘土的磷铝无机粘结剂以干基为基准，所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-80 重量%的磷组分以及大于 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、蒙脱土和硅藻土中的至少一种。所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土、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。

在本发明提供的制备方法中，用于磷改性的含磷化合物可以选自有机磷化物和/或无机磷化物。所述的有机磷化物例如可以选自磷酸三甲酯、

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；所述的无机磷化物例如可以选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸硼。

5 在本发明提供的制备方法中，所述的待被磷改性的分子筛中， $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。所述的待被磷改性的分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛。所述的微孔 ZSM-5 分子筛，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、优选为 20-200。所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为
10 15-1000、优选为 20-200。

在本发明提供的制备方法中，以含磷化合物的水溶液对待被磷改性的分子筛进行浸渍交换时，所述的含磷化合物以磷计、待被磷改性的分子筛以铝计，二者的摩尔比值为 0.01-2；优选的，二者的摩尔比值为 0.1-1.5；更优选的，二者的摩尔比值为 0.2-1.5。所述的浸渍交换，水筛重量比为
15 0.5-1；由于更高的浸渍交换温度有利于获得更好的效果，即磷物种分散更好，磷在后续的催化剂原料混合物的加压焙烧过程中更容易迁移至分子筛晶内与骨架铝结合，进一步提高磷与骨架铝配位程度，最终提高分子筛的水热稳定性，因此，所述的浸渍交换优选在更高的温度，优选 50-150℃、更优选 70-130℃的条件下进行 0.5-40 小时。

20 在本发明提供的制备方法中，所述的气氛环境，其表观压力为 0.01-1.0MPa、例如 0.1-0.8MPa、优选 0.3-0.6MPa，含 1%-100%水蒸气、例如含 30%-100%水蒸气、优选含 60-100%水蒸气；所述的水热焙烧处理是在 200-800℃、优选 300-500℃下进行。所述的外部施加压力是指从外部针对助剂原料混合物料的成型物在水热焙烧处理过程中施加一定压力，例
25 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。所述的外部添加水的量，以满足所述的气氛环境含 1-100%水蒸气为准。

在本发明中，例如，含 1-100%水蒸气是指水分含量为至少 1%的空气气氛或 100%水蒸气气氛（纯水蒸气气氛）。

在本发明中，以所述催化裂解催化剂或所述催化裂解助剂的总量为基
30 准，所述无机粘结剂的组成的一种具体的实施方式包括以干基计 3-39 重量%的所述磷铝无机粘结剂和以干基计 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。

在本发明提供的制备方法中，优选的，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 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

10 本发明中，所述的成型为喷雾干燥造粒，成型得到直径为 1-150 μm 的微球，该操作为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

本发明还提供了上述的方法制备得到的催化裂解催化剂。

本发明还提供上述的方法制备得到的催化裂解助剂。

本发明进一步提供了一种烃油催化裂解的方法，该方法包括：在催化裂解条件下，使烃油与本发明的催化裂解剂（催化裂解催化剂或催化裂解助剂）接触反应。

本发明更进一步提供了一种烃油催化裂解的方法，该方法包括：使所述烃油与含有本发明的催化裂解助剂和催化裂解催化剂的混合物接触反应；所述混合物中，所述催化裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

20 所述催化裂解条件包括：反应温度为 500-800 $^{\circ}\text{C}$ ；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。

本发明更进一步提供了一种催化裂解剂（催化裂解催化剂或催化裂解助剂）的制备系统，该系统主要由磷改性装置、原料混合装置、成型装置、25 加压水热焙烧装置组成。

其中所述的磷改性装置用于含磷化合物溶液与待被磷改性的分子筛的浸渍交换操作，包括含磷化合物溶液导入设备；

所述的原料混合装置接收原料，所述的原料包括：来自磷改性装置得到的经浸渍处理（如经浸渍交换）的磷改性分子筛；来自磷铝无机粘结剂处理装置的磷铝无机粘结剂；任选地，非磷改性分子筛（例如 FAU 结构分子筛，如 Y 型分子筛）；和任选地，粘土；

所述的成型装置可以为喷雾干燥成型装置；和

所述的加压水热焙烧装置设置有含水溶液入口和气体增压接口，以满足对成型物的加压水热焙烧条件。

本发明的制备催化裂化催化剂的示意性流程如图3所示。从图3可见，在所述的MFI结构分子筛的磷改性装置中，MFI结构分子筛通过与含磷的水溶液采用浸渍交换得到磷改性MFI结构分子筛；在所述的原料混合装置中，将磷改性MFI结构分子筛、Y型分子筛、无机粘结剂与可选加入的第二粘土混合打浆并经成型（例如喷雾干燥）；将成型物在外部施加压力以及外部添加水的气氛环境下进行水热焙烧处理。

本发明的制备催化裂化助剂的示意性流程如图4所示。从图4可见，在所述的MFI结构分子筛的磷改性装置中，MFI结构分子筛通过与含磷溶液浸渍处理得到磷改性MFI结构分子筛；在所述的原料混合装置中，将包括磷改性MFI结构分子筛、无机粘结剂与可选加入的第二粘土等在内的原料混合打浆并经成型（喷雾干燥）；将成型物在外部施加压力以及外部添加水的气氛环境下进行加压水热焙烧处理。

在本发明中，除非另外规定，数量如百分数是基于重量的。

在本发明中，除非另外规定，组合物的重量百分数含量的总和是100wt%。

在本发明中，所述的D值表征了磷原子在催化剂或助剂中分布的均匀程度。D值越接近于100%，代表分布越均匀。具体来说，随机选取催化剂或助剂（通常是微球形状，例如直径为1-150 μm ）的任意剖面，在该剖面内选取20个边长为10nm的小正方形，通过电子探针显微分析(EPMA)获得每个小正方形内的磷含量（原子个数/原子个数），20个磷含量中的最低值/20个磷含量的平均值的比值为该剖面的d值，5个彼此之间间距大于50nm的剖面的d值的均值作为催化剂或助剂的D值。

本发明提供的制备方法，优化缩短制备催化裂解催化剂或催化裂解助剂的流程，可降低制备成本，而且本发明提供的催化裂解催化剂或催化裂解助剂在石油烃催化裂解反应中具有优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率，同时具有较高的液化气收率。

本发明提供了下述技术方案：

1. 一种催化裂解催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括：将包括磷改性MFI结构分子筛、Y型分子筛、无机粘结剂与可选加入的第二粘土混合打浆并成型，将成型物在外部施加压力以及外部添加水溶液的气

氛环境下进行水热焙烧处理；所述的磷改性 MFI 结构分子筛是将温度为 0-150℃ 的 MFI 结构分子筛与温度为 0-150℃ 的含磷化合物的水溶液通过浸渍接触处理得到的；所述的水热焙烧处理，其表观压力为 0.01-1.0MPa 并含 1-100% 水蒸气；所述的水热焙烧处理是在 200-800℃ 下进行。

5 2. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，以干基计，所述的催化裂解催化剂含有 1-25 重量%的 Y 型分子筛、5-50 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛、1-60 重量%的无机粘结剂和可选加入的 0-60 重量%的第二粘土。

3. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述 Y 型分子筛选自 PSRY 分子筛、含稀土的 PSRY 分子筛、USY 分子筛、含稀土的 USY 分子筛、
10 REY 分子筛、REHY 分子筛和 HY 分子筛的至少一种。

4. 按照技术方案 1 或 2 的制备方法，其中，所述的无机粘结剂选自包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶、水玻璃和磷铝无机粘结剂中的至少一种；优选含有磷铝无机粘结剂，更优选为磷铝无机粘结剂。

5. 按照技术方案 4 的制备方法，其中，所述的磷铝无机粘结剂为磷
15 铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂。

6. 按照技术方案 5 的制备方法，其中，所述的含第一粘土的磷铝无机粘结剂以干基为基准，所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-80 重量%的磷组分以及大于 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
20 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、蒙脱土和硅藻土中的至少一种。

7. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土、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。

8. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，以所述催化裂解催化剂的总量为基准，所述无机粘结剂包括以干基计 3-39 重量%的磷铝无机粘结剂和 1-30 重量%的选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种无机粘结剂。

9. 按照技术方案 5 的制备方法，该方法还包括：采用如下步骤制备
30 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 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 $50-99^{\circ}\text{C}$ 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。

5 10. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

11. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的气氛环境，其表观压力为 $0.1-0.8\text{MPa}$ 、优选 $0.3-0.6\text{MPa}$ ，含 $30\%-100\%$ 水蒸气、优选含 $60-100\%$ 水蒸气；所述的水热焙烧处理是在 $200-800^{\circ}\text{C}$ 、优选 $300-500^{\circ}\text{C}$ 下进行。

10 12. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。

13. 按照技术方案 12 的制备方法，其中，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；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。

14. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的 MFI 结构分子筛中， $\text{Na}_2\text{O}<0.1\text{wt}\%$ 。

15 15. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的磷改性 MFI 结构分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛。

16. 按照技术方案 15 的催化裂解催化剂，其中，所述的微孔 ZSM-5 分子筛，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 $15-1000$ 、优选为 $20-200$ ；所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，介孔体积占总孔体积的比例大于 10% ，平均孔径为 $2-20\text{nm}$ ，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 $15-1000$ 、优选为 $20-200$ 。

25 17. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的含磷化合物以磷计、MFI 结构分子筛以铝计，二者的摩尔比值为 $0.01-2$ ；优选的，二者的摩尔比值为 $0.1-1.5$ ；更优选的，二者的摩尔比值为 $0.2-1.5$ 。

18. 按照技术方案 1 的制备方法，其中，所述的接触，水筛重量比为 $0.5-1$ ，所述的接触在 $50-150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $70-130^{\circ}\text{C}$ 条件下进行 $0.5-40$ 小时。

30 19. 采用技术方案 1-18 中任意一项所述的方法制备得到的催化裂解催化剂。

20. 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,使烃油与技术方案 19 所述的催化裂解催化剂接触反应。

21. 根据技术方案 20 的方法,其中,所述催化裂解条件包括:反应温度为 500-800℃;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。

22. 一种催化裂解催化剂的制备系统,其特征在于该系统主要由 MFI 结构分子筛的磷改性装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成。

23. 按照技术方案 22 的制备系统,其中,所述的 MFI 结构分子筛的磷改性装置包括含磷化合物溶液导入设备。

24. 按照技术方案 22 的制备系统,其中,所述的原料混合装置接收包括来自 MFI 结构分子筛的磷改性装置得到的经浸渍交换的 MFI 结构分子筛、来自磷铝无机粘结剂处理装置的磷铝无机粘结剂、Y 型分子筛、可选加入的粘土在内的制备催化剂的原料。

25. 按照技术方案 22 的制备系统,其中,所述的成型装置为喷雾干燥成型装置。

26. 按照技术方案 22 的制备系统,其中,所述的加压水热焙烧装置设置有水的输入口和气体增压接口。

27. 一种催化裂解助剂的制备方法,其特征在于该方法包括:将包括在温度为 0-150℃的 MFI 结构分子筛与温度为 0-150℃的含磷化合物的水溶液进行浸渍得到的磷改性 MFI 结构分子筛、无机粘结剂与可选加入的第二粘土混合打浆并成型;将成型物在外部施加压力以及外部添加水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理;所述的水热焙烧处理,其表观压力为 0.01-1.0MPa 并含 1-100%水蒸气;所述的水热焙烧处理是在 200-800℃下进行。

28. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,以干基计,所述的催化裂解助剂含有 5-75 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛、1-40 重量%的无机粘结剂和 0-65 重量%的第二粘土。

29. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。

30. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,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；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。

31. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的 MFI 结构分子筛中,
5 Na₂O<0.1wt%。

32. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的磷改性 MFI 结构分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛。

33. 按照技术方案 32 的制备方法,其中,所述的微孔 ZSM-5 分子筛,
其氧化硅与氧化铝的摩尔比为 15-1000、优选为 20-200;所述的多级孔
10 ZSM-5 分子筛,介孔体积占总孔体积的比例大于 10%,平均孔径为 2-20nm,
其氧化硅与氧化铝的摩尔比为 15-1000、优选为 20-200。

34. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的含磷化合物以磷计、
MFI 结构分子筛以铝计,二者的摩尔比值为 0.01-2;优选的,二者的摩尔
比值为 0.1-1.5;更优选的,二者的摩尔比值为 0.2-1.5。

35. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的浸渍,水筛重量比
15 为 0.5-1,所述的浸渍处理在 50-150℃、优选 70-130℃条件下进行 0.5-40
小时。

36. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的无机粘结剂选自包
括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶、水玻璃和磷铝无机粘结剂中的至少一
20 种;优选的无机粘结剂含有磷铝无机粘结剂,更优选的无机粘结剂为磷铝
无机粘结剂。

37. 按照技术方案 36 的制备方法,其中,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。

38. 按照技术方案 37 的制备方法,其中,所述的含第一粘土的磷铝
25 无机粘结剂以干基为基准,所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂含有以
Al₂O₃ 计 15-40 重量%铝组分、以 P₂O₅ 计 45-80 重量%的磷组分以及大于
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、蒙脱土和硅藻土中的至少一
30 种。

39. 按照技术方案 27 的制备方法,其中,所述的第二粘土为选自高
岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土、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。

40. 按照技术方案 36 的制备方法, 其中, 以所述催化裂解助剂的总量为基准, 所述无机粘结剂包括以干基计 3-39 重量%的所述磷铝无机粘结剂和 1-30 重量%的选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种无机粘结剂。

41. 按照技术方案 37 的制备方法, 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 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 $50-99^\circ\text{C}$ 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。

42. 按照技术方案 27 的制备方法, 其中, 所述的成型为喷雾干燥成型。

43. 按照技术方案 27 的制备方法, 其中, 所述的气氛环境, 其表观压力为 0.1-0.8MPa、优选 0.3-0.6MPa, 含 30%-100%水蒸气、优选含 60-100%水蒸气; 所述的水热焙烧处理是在 $200-800^\circ\text{C}$ 、优选 $300-500^\circ\text{C}$ 下进行。

44. 采用技术方案 27-43 中任意一项所述的方法制备得到的催化裂解助剂。

45. 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, 使烃油与技术方案 44 所述的催化裂解助剂接触反应。

46. 技术方案 45 的方法, 其中, 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催化裂解助剂和催化裂解催化剂的催化剂混合物接触反应; 所述催化剂混合物中, 所述催化裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

47. 根据技术方案 45 或 46 的方法, 其中, 所述催化裂解条件包括: 反应温度为 $500-800^\circ\text{C}$; 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。

48. 一种催化裂解助剂的制备系统, 其特征在于该系统主要由 MFI 结构分子筛的磷改性装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置

组成。

49. 按照技术方案 48 的制备系统, 其中, 所述的 MFI 结构分子筛的磷改性装置包括含磷化合物溶液导入设备。

50. 按照技术方案 48 的制备系统, 其中, 所述的原料混合装置接收
5 包括来自 MFI 结构分子筛的磷改性装置得到的经浸渍处理的 MFI 结构分子筛、来自磷铝无机粘结剂处理装置的磷铝无机粘结剂、可选加入的粘土在内的制备助剂的原料。

51. 按照技术方案 48 的制备系统, 其中, 所述的成型装置为喷雾干燥成型装置。

10 52. 按照技术方案 48 的制备系统, 其中, 所述的加压水热焙烧装置设置有含水溶液入口和气体增压接口。

本发明还提供了下述一组技术方案:

1. 一种催化裂解剂, 其活性组分由磷改性分子筛和非磷改性分子筛组成或者仅由磷改性分子筛组成, 利用电子探针显微分析 (EPMA),

15 催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq 65\%$ 、优选 D 值 $\geq 68\%$, 前提是活性组分由磷改性分子筛和非磷改性分子筛组成, 或者

催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq 82\%$ 、优选 D 值 $\geq 84\%$, 前提是活性组分仅由磷改性分子筛组成;

20 例如所述 D 值是通过下述方法测定的: 随机选取催化裂解剂 (通常是微球形状, 例如直径为 1-150 μm) 的任意剖面, 在该剖面内选取 20 个边长为 10nm 的小正方形, 通过电子探针显微分析 (EPMA) 获得每个小正方形内的磷含量 (原子个数/原子个数), 20 个磷含量中的最低值/20 个磷含量的平均值的比值为该剖面的 d 值, 5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖面的 d 值的均值作为催化裂解剂的 D 值。

25 特别地, 在催化裂解剂中磷的 D 值的上限为 100%。

催化裂解剂中磷的 D 值 $< 100\%$ 、例如 $< 90\%$, 如 $< 80\%$, 前提是活性组分由磷改性分子筛和非磷改性分子筛组成, 或者

催化裂解剂中磷的 D 值 $< 100\%$ 、例如 $< 99\%$, 如 $< 98\%$, 前提是活性组分仅由磷改性分子筛组成。

30 2. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂, 其中

所述的磷改性分子筛是磷改性 MFI 结构分子筛, 例如磷改性 ZSM-5 分子筛;

所述的非磷改性分子筛是 FAU 结构分子筛，例如 Y 型分子筛。

3. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中所述催化裂解剂是一种催化裂解催化剂，其活性组分由磷改性分子筛（例如磷改性 MFI 结构分子筛，如磷改性 ZSM-5 分子筛）和非磷改性分子筛（例如 FAU 结构分子筛，如 Y 型分子筛）组成，利用电子探针显微分析（EPMA），催化剂中磷的 D 值 $\geq 65\%$ 、优选 D 值 $\geq 68\%$ 。

4. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中所述催化裂解剂是一种催化裂解助剂，其活性组分为磷改性 MFI 结构分子筛，利用电子探针显微分析（EPMA），助剂中磷的 D 值 $\geq 82\%$ 、优选 D 值 $\geq 84\%$ 。

10 5. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中以干基计，所述的催化裂解剂包含：

1-25 重量%的非磷改性分子筛；

5-50 重量%的磷改性分子筛；

1-60 重量%的无机粘结剂；和

15 任选地，0-60 重量%的第二粘土。

6. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中以干基计，所述的催化裂解剂包含：

5-75 重量%的磷改性分子筛（不含非磷改性分子筛）；

1-40 重量%的无机粘结剂；和

20 任选地，0-65 重量%的第二粘土。

7. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中所述的非磷改性分子筛选自 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。

8. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

25 所述的无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶、水玻璃和磷铝无机粘结剂中的至少一种；

优选地，所述的无机粘结剂包含磷铝无机粘结剂，

更优选地，所述的无机粘结剂为磷铝无机粘结剂。

9. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

30 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。

10. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

所述的含第一粘土的磷铝无机粘结剂以干基为基准，所述含第一粘土

的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-80 重量%的磷组分以及大于 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、蒙脱土和硅藻土中的至少一种。

11. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂, 其中

所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土、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。

12. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂, 其中

10 以所述催化裂解剂的总量为基准, 所述无机粘结剂包括以干基计 3-39 重量%的磷铝无机粘结剂和 1-30 重量%的选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种无机粘结剂。

13. 一种制备前述权利要求任一项的催化裂解剂的方法, 其特征在于该方法包括:

15 (1) 将包括下述组分的原料混合打浆并成型:

磷改性分子筛,

任选地, 非磷改性分子筛,

无机粘结剂, 和

任选地, 第二粘土;

20 (2) 将成型物在外部施加压力以及外部添加水溶液的气氛环境下进行水热焙烧处理;

所述的磷改性分子筛是将温度为 0-150℃的待被磷改性的分子筛与温度为 0-150℃的含磷化合物的水溶液通过浸渍接触处理得到的;

25 所述的水热焙烧处理在 0.01-1.0MPa 的表观压力和 200-800℃的温度在 100%水蒸气的气氛中或在水分含量为至少 1%的空气气氛中进行。

14. 按照前述权利要求任一项的方法, 其中, 所述的待被磷改性的分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛;

优选地, 所述的微孔 ZSM-5 分子筛: 氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、优选为 20-200;

30 优选地, 所述的多级孔 ZSM-5 分子筛: 介孔体积占总孔体积的比例大于 10%, 平均孔径为 2-20nm, 其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、优选为 20-200。

15. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的含磷化合物以磷计、所述的待被磷改性的分子筛以铝计，二者的摩尔比值为 0.01-2；优选的，二者的摩尔比值为 0.1-1.5；更优选的，二者的摩尔比值为 0.2-1.5。

16. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物；

优选地，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；

10 优选地，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。

17. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的待被磷改性的分子筛中， $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。

18. 按照前述权利要求任一项的方法，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溶的氢氧化铝和/或氧化铝，相对于 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℃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。

19. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

20. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，
25 所述的水热焙烧处理的条件为：

表观压力：0.1-0.8MPa、优选 0.3-0.6MPa；

气氛：100%水蒸气的气氛或水分含量为至少 30%的空气气氛，优选地，100%水蒸气的气氛或水分含量为至少 60%的空气气氛；

温度：200-800℃、优选 300-500℃；

30 所述的浸渍接触的条件为：

水筛重量比：0.5-1；

温度：50-150℃、优选 70-130℃；

时间：0.5-40 小时。

21. 前述权利要求 1-12 中任一项的催化裂解剂，其是通过权利要求 13-20 中任一项的方法制备的。

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

22. 按照前述权利要求任一项的烃油催化裂解的方法，其中，该方法包括：在所述催化裂解条件下，使所述烃油与含有前述权利要求任一项所述的催化裂解助剂和前述权利要求任一项所述的催化裂解催化剂的混合物接触反应；所述混合物中，所述催化裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

10 23. 按照前述权利要求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℃；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。

24. 一种催化裂解剂的制备系统，其特征在于该系统主要由磷改性
15 装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成；

优选地，所述的磷改性装置包括含磷化合物溶液导入设备；和/或所述的原料混合装置接收原料，所述的原料包括：来自磷改性装置得到的经浸渍处理（如经浸渍交换）的磷改性的分子筛、来自磷铝无机粘结剂处理装置的磷铝无机粘结剂、任选地，非磷改性分子筛、和任选地，粘土；和
20 /或所述的成型装置为喷雾干燥成型装置；和/或所述的加压水热焙烧装置设置有含水溶液入口和气体增压接口。

附图说明

图 1 为现有技术常规的催化剂的制备流程图。

图 2 为现有技术常规的助剂的制备流程图。

25 图 3 为本发明提供的催化剂的制备流程图。

图 4 为本发明提供的助剂的制备流程图。

具体实施方式

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。

30 本发明实施例所采用的仪器和试剂，如无特别说明，均为本领域技术人员所常用的仪器和试剂。

采用微反装置评价本发明的催化裂解催化剂或催化裂解助剂在石油

烃催化裂解中对低碳烯烃产率的影响。

将制备得到的催化裂解催化剂样品或催化裂解助剂样品在固定床老化装置上进行 800℃、100%水汽老化 17 小时处理,微反装置上进行评价,原料油为 VGO 或石脑油,评价条件为反应温度 620℃,再生温度 620℃,剂油比 3.2。微反活性采用 ASTM D5154-2010 标准方法进行测定。

使用 EPMA (型号 JXA-8230 电子探针显微分析仪) 定量分析样品剖面磷的 D 值,具体来说,随机选取样品的 5 个彼此之间间距大于 50nm 的剖面,在每个剖面内选取 20 个边长为 10nm 的正方形,通过电子探针显微分析 (EPMA) 获得每个正方形内的磷含量 (原子个数/原子个数),20 个磷含量中的最低值/20 个磷含量的平均值的比值为该剖面的 d 值,5 个剖面的 d 值的均值为该样品的磷的 D 值。

实施例中所用的部分原料性质如下:

拟薄水铝石	山西铝业公司生产工业产品,固含量 60 重量%。
铝溶胶	中石化催化剂长岭分公司生产的工业产品, Al_2O_3 含量为 21.5 重量%。
硅溶胶	中石化催化剂长岭分公司生产的工业产品, SiO_2 含量为 28.9 重量%, Na_2O 含量 8.9%。
高岭土	苏州高岭土公司生产的催化裂化催化剂专用高岭土,固含量 78 重量%。
累托土	湖北钟祥名流累托石开发有限公司生产,石英砂含量 <3.5 重量%, Al_2O_3 含量为 39.0 重量%, Na_2O 含量为 0.03 重量%,固含量 77 重量%。
SB 氢氧化铝粉	德国 Condex 公司生产, Al_2O_3 含量为 75 重量%。
γ -氧化铝	德国 Condex 公司生产, Al_2O_3 含量为 95 重量%。
盐酸	化学纯,浓度 36-38 重量%,北京化工厂生产。
PSRY 分子筛	为中石化催化剂长岭分公司生产的工业产品, Na_2O 含量 <1.5 重量%, P_2O_5 含量为 0.8-1.2 重量%,晶胞常数 <2.456nm,结晶度 $\geq 64\%$ 。
HRY-1 成品分子筛	中石化催化剂长岭分公司生产的工业产品, La_2O_3 含量为 11-13 重量%,晶胞常数 <2.464nm,结晶度 $\geq 40\%$ 。

实施例中所用的磷铝无机粘结剂 Binder1 采用如下方法制备:将 1.91 千克拟薄水铝石 (含 Al_2O_3 , 1.19 千克)、0.56 千克高岭土 (干基 0.5 千

克)与 3.27 千克脱阳离子水打浆 30 分钟,搅拌下往浆液中加入 5.37 千克浓磷酸(质量浓度 85%),磷酸加入速度为 0.04 千克磷酸/分钟/千克氧化铝源,升温至 70℃,然后在此温度下反应 45 分钟,即制得磷铝无机粘结剂。物料配比见表 1。

5 磷铝无机粘结剂 Binder2、Binder3、Binder4 也按上述方法制备,区别在于物料配比不同,物料配比见表 1。

表 1

无机粘结剂编号	Binder1	Binder2	Binder3	Binder4
拟薄水铝石, kg	1.91			1.60
Al ₂ O ₃ , kg	1.19			1.00
SB, kg		0.94		
Al ₂ O ₃ , kg		0.70		
γ-Al ₂ O ₃ , kg			0.58	
Al ₂ O ₃ , kg			0.58	
累托土, kg		1.28	1.93	
干基, kg		1.00	1.50	
高岭土, kg	0.56			
干基, kg	0.50			
磷酸, kg	5.37	5.36	4.03	6.50
P ₂ O ₅ , kg	3.31	3.30	2.92	4.0
脱阳离子水, kg	3.27	6.71	20.18	4.40
总量, kg	11.11	14.29	25.00	12.5
总干基, kg	5.00	5.00	5.00	5.00
无机粘结剂固含量, kg/kg	0.45	0.35	0.20	0.40
P/Al	2.29	3.89	4.19	3.30
Al ₂ O ₃ , 重量%	23.82	14.00	11.53	20.00
P ₂ O ₅ , 重量%	66.18	66.00	58.47	80.00
第一粘土, 重量%	10.00	20.00	30.00	0.00
pH	2.20	2.37	1.78	2.46

表 2

项目	原料油
密度(20℃), g/cm ³	0.9334

项目	原料油
折光(70℃)	1.5061
四组分,m%	
饱和烃	55.6
芳烃	30
胶质	14.4
沥青质	<0.1
凝固点, °C	34
金属含量, ppm	
Ca	3.9
Fe	1.1
Mg	<0.1
Na	0.9
Ni	3.1
Pb	<0.1
V	0.5
Cm%	86.88
Hm%	11.94
Sm%	0.7
残炭 m%	1.77

实施例 F1.X 至实施例 F24.X (X=1 或 2, 下同) 提供本发明的催化裂解催化剂, 对比例 F1 至对比例 F17 说明作为对比的催化裂解催化剂。其中, 实施例 F1.X 至实施例 F10.X 当中 MFI 结构分子筛为微孔 ZSM-5 分子筛, 实施例 F11.X 至实施例 F20.X 当中 MFI 结构分子筛为多级孔 ZSM-5 分子筛。对比例 F8 为现有技术制备含微孔 ZSM-5 的 MFI 结构分子筛的对比催化裂解催化剂, 对比例 F16 为现有技术制备含多级孔 ZSM-5 的 MFI 结构分子筛的对比催化裂解催化剂。

实施例 F1.1

取 16.2g 磷酸氢二铵(天津市光复科技发展有限公司, 分析纯, 下同)溶于 60g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛(中国石化催化剂公司长岭分公司提供, 相对结晶度为 91.1%, 氧化硅/氧化铝摩尔比为 24.1, Na₂O 含量 0.039 重%, 比表面积为 353m²/g, 总孔体积为 0.177ml/g, 下同), 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 2 小时,

与 Y 型分子筛(PSRY 分子筛)、高岭土和拟薄水铝石混合, 加入脱阳离子水以及铝溶胶打浆 120 分钟, 得到固含量 30 重量%的浆液, 加入盐酸调节浆液 pH 值 3.0, 然后继续打浆 45 分钟, 然后加入磷铝无机粘结剂 Binder1, 搅拌 30 分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥成型, 得到微球 (直径为 1-150 μ m), 将微球于外部施加压力并添加水, 在 500 $^{\circ}$ C、0.5MPa、50%水蒸气气氛下处理 0.5h, 制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY1.1, 其配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 23%、Binder1 为 18%、拟薄水铝石 (以 Al_2O_3 计) 5%、铝溶胶 (以 Al_2O_3 计) 4%。

采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入实施例 F1.1 所制备的催化裂解催化剂 CFZY1.1 进行反应性能评价, 以说明本公开提供的催化裂解催化剂的催化裂解反应效果。

将催化剂 CFZY1.1 在 800 $^{\circ}$ C 下、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。取经老化处理的 CFZY1.1 与工业 FCC 平衡催化剂 (工业牌号 DVR-3 的 FCC 平衡催化剂, 轻油微反活性为 63) 混合。将平衡剂和催化剂的混合物装入固定床微反反应器中, 对表 2 所示原料油进行催化裂解, 评价条件为反应温度 620 $^{\circ}$ C, 再生温度 620 $^{\circ}$ C, 剂油比 3.2。表 3 给出反应结果, 其中包括了空白测试剂。

实施例 F1.2

同实施例 F1.1, 区别在于其中的磷改性分子筛将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 100 $^{\circ}$ C 下保持 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY1.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F1

同实施例 F1.1, 区别在于焙烧条件为常压 (表观压力 0MPa) 且在 550 $^{\circ}$ C 马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F2.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 16.2g 磷酸氢二铵在 50 $^{\circ}$ C 下溶于 120g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20 $^{\circ}$ C 浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 600 $^{\circ}$ C、0.5MPa、30%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY2.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F2.2

同实施例 F2.1, 区别在于其中的将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 70℃下保持 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY2.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F2

同实施例 F2.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F3.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 10.4g 磷酸常温下溶于 60g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液后, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 4 小时; 外部施加压力并添加水, 在 400℃、0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY3.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F3.2

同实施例 F3.1, 区别在于将 80℃的含磷化合物的水溶液与加热到 80℃的 HZSM-5 分子筛混合接触 4h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY3.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F3

同实施例 F3.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY3。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F4.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 8.1g 磷酸氢二铵在常温下溶于 120g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 300℃、0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY4.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F4.2

同实施例 F4.1, 区别在于将磷酸二氢铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 90℃下保持 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号
5 CFZY4.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F4

同实施例 F4.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY4。

10 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F5.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 8.5g 磷酸三甲酯在 90℃下溶于 80g 去离子水中, 搅拌 1h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 20℃下浸渍 8 小时; 外部施加压力并添加水, 在 500℃、0.8MPa、
15 80%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY5.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F5.2

同实施例 F5.1, 区别在于将磷酸三甲酯、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 120℃下保持 8h。制得催化裂解催化剂样品, 编号
20 CFZY5.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F5

同实施例 F5.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY5。

25 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F6.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 11.6g 磷酸硼在 100℃下溶于 100g 去离子水中, 搅拌 3h, 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 400℃、0.3MPa、
30 100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY6.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F6.2

同实施例 F6.1, 区别在于将磷酸硼、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温到 150℃下保持 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY6.2。

5 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F6

同实施例 F6.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY6。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

10 实施例 F7.1

同实施例 F1.1, 区别在于取 14.2g 三苯基磷在 100℃下溶于 80g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 4 小时; 外部施加压力并添加水, 在 600℃、1.0MPa、30%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY7.1。

15 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F7.2

同实施例 F7.1, 区别在于将磷酸硼、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温到 150℃下保持 2h。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY7.2。

20 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F7

同实施例 F7.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY7。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

25 对比例 F8

对比例 F8 说明现有工业常规的方法和得到的含磷改性 ZSM-5 对比样品。

30 同实施例 F1.2, 区别在于先取 16.2g 磷酸氢二铵溶于 60g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 100℃下浸渍 2 小时后在 110℃下烘箱中干燥后, 焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 然后与高岭土和拟薄水铝石混合, 加入脱阳离子水以及铝溶

胶打浆 120 分钟, 得到固含量 30 重量%的浆液, 加入盐酸调节浆液 pH 值 3.0, 然后继续打浆 45 分钟, 然后加入磷铝无机粘结剂 Binder1, 搅拌 30 分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥成型, 得到微球 (直径为 1-150 μ m), 将微球于 500 $^{\circ}$ C 下焙烧 1 小时, 制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCFZY8。

5 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F8.1

同实施例 F1.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY8.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

10 实施例 F8.2

同实施例 F1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY8.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F9.1

15 同实施例 F5.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY9.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F9.2

20 同实施例 F1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY9.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F10.1

同实施例 F1.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY10.1。

25 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F10.2

同实施例 F1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY10.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

30 实施例 F11.X 至实施例 F20.X 说明本发明采用的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛的催化裂解催化剂的制备。

实施例 F11.1 至实施例 F17.1

实施例 F11.1 至实施例 F17.1 分别顺序对应于实施例 F1.1 至实施例 F7.1, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛 (中国石化催化剂公司长岭分公司提供, 相对结晶度为 88.6%, 氧化硅/氧化铝摩尔比为 20.8, Na₂O 含量由 0.017 重%, 比表面积为 373m²/g, 总孔体积为 0.256ml/g, 介孔体积 0.119ml/g, 平均孔径为 5.8nm, 下同) 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY11.1 至 CFZY17.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F11.2 至实施例 F17.2

实施例 F11.2 至实施例 F17.2 分别顺序对应于实施例 F1.2 至实施例 F7.2, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CFZY11.2 至 CFZY17.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F9 至对比例 F15

对比例 F9 至对比例 F15 分别顺序对应于对比例 F1 至对比例 F7, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 DCFZY9 至 DCFZY15。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F16

对比例 F16 说明现有工业常规的方法和得到的含磷改性多级孔 ZSM-5 对比样品。同对比例 F8, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛替代。

制得催化裂解催化剂对比样品编号 DCFZY16。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F18.1

同实施例 F11.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY18.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F18.2

同实施例 F11.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY18.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F19.1

同实施例 F11.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY19.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F19.2

5 同实施例 F11.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY19.2。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F20.1

10 同实施例 F11.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY20.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F20.2

同实施例 F11.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CFZY20.2。

15 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F21.1、实施例 F22.1 和对比例 F17 中, 使用另一种 Y 型分子筛, HRY-1 成品分子筛。

实施例 F21.1

20 同实施例 F1.1, 区别在于其中的 Y 型分子筛 (PSRY) 以 HRY-1 替换。制得催化剂样品, 编号 CFZY21.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F22.1

同实施例 F11.1, 区别在于其中的 Y 型分子筛 (PSRY) 以 HRY-1 替换。制得催化剂样品, 编号 CFZY22.1。

25 评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

对比例 F17

同实施例 F1.1, 区别在于其中的 Y 型分子筛 (PSRY) 以 HRY-1 替换。制得催化剂对比样品, 编号 DCFZY17。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

30 实施例 F23.1 和实施例 F24.1 提高拟薄水铝石和铝溶胶加入量替代磷铝无机粘结剂。

实施例 F23.1

同实施例 F1.1, 区别在于提高拟薄水铝石和铝溶胶加入量替代磷铝无机粘结剂 Binder1。制得催化裂解助剂样品, 编号 CFZY23.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

实施例 F24.1

5 同实施例 F11.1, 区别在于提高拟薄水铝石和铝溶胶加入量替代磷铝无机粘结剂 Binder1。制得催化裂解助剂样品, 编号 CFZY24.1。

评价同实施例 F1.1, 结果见表 3。

表 3

实施/ 对比例	催化裂解 催化剂 D 值	催化剂混合物		物料平衡, 重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率
空白	/	/	100%平衡剂	18.54	1.39	8.05
F1.1	69%	10% CFZY1.1	90%平衡剂	39.28	4.17	19.51
F1.2	74%	10% CFZY1.2	90%平衡剂	46.92	5.09	21.68
F2.1	73%	10% CFZY2.1	90%平衡剂	47.58	4.87	20.40
F2.2	75%	10% CFZY2.2	90%平衡剂	52.40	5.42	21.27
F3.1	70%	10% CFZY3.1	90%平衡剂	44.24	4.63	18.39
F3.2	74%	10% CFZY3.2	90%平衡剂	48.15	5.09	19.82
F4.1	72%	10% CFZY4.1	90%平衡剂	46.45	4.69	19.09
F4.2	74%	10% CFZY4.2	90%平衡剂	50.57	5.21	20.11
F5.1	67%	10% CFZY5.1	90%平衡剂	40.52	4.17	16.56
F5.2	72%	10% CFZY5.2	90%平衡剂	44.25	4.54	18.39
F6.1	73%	10% CFZY6.1	90%平衡剂	45.74	4.41	18.72
F6.2	75%	10% CFZY6.2	90%平衡剂	50.51	5.21	19.86
F7.1	66%	10% CFZY7.1	90%平衡剂	33.34	3.34	13.60
F7.2	67%	10% CFZY7.2	90%平衡剂	38.72	4.17	16.52
F8.1	66%	10% CFZY8.1	90%平衡剂	37.05	4.00	19.13
F8.2	72%	10% CFZY8.2	90%平衡剂	46.06	4.41	20.32
F9.1	67%	10% CFZY9.1	90%平衡剂	36.54	3.94	19.08
F9.2	73%	10% CFZY9.2	90%平衡剂	45.21	4.17	19.79
F10.1	68%	10% CFZY10.1	90%平衡剂	36.65	3.83	18.70
F10.2	71%	10% CFZY10.2	90%平衡剂	45.38	4.19	19.77
F11.1	68%	10% CFZY11.1	90%平衡剂	40.86	4.25	20.29
F11.2	75%	10% CFZY11.2	90%平衡剂	48.80	5.19	22.55
F12.1	75%	10% CFZY12.1	90%平衡剂	49.48	4.97	21.22
F12.2	78%	10% CFZY12.2	90%平衡剂	54.50	5.53	22.12
F13.1	71%	10% CFZY13.1	90%平衡剂	46.01	4.72	19.13
F13.2	72%	10% CFZY13.2	90%平衡剂	50.07	5.19	20.61

实施/ 对比例	催化裂解 催化剂 D 值	催化剂混合物		物料平衡, 重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率
F14.1	73%	10% CFZY14.1	90%平衡剂	48.31	4.78	19.85
F14.2	76%	10% CFZY14.2	90%平衡剂	52.59	5.31	20.91
F15.1	70%	10% CFZY15.1	90%平衡剂	42.14	4.25	17.22
F15.2	74%	10% CFZY15.2	90%平衡剂	46.02	4.63	19.13
F16.1	70%	10% CFZY16.1	90%平衡剂	47.57	4.50	19.47
F16.2	74%	10% CFZY16.2	90%平衡剂	52.52	5.31	20.65
F17.1	66%	10% CFZY17.1	90%平衡剂	34.67	3.41	14.14
F17.2	70%	10% CFZY17.2	90%平衡剂	40.28	4.25	17.18
F18.1	66%	10% CFZY18.1	90%平衡剂	38.54	4.08	19.90
F18.2	75%	10% CFZY18.2	90%平衡剂	47.90	4.50	21.13
F19.1	66%	10% CFZY19.1	90%平衡剂	38.00	4.02	19.84
F19.2	72%	10% CFZY19.2	90%平衡剂	47.02	4.25	20.58
F20.1	66%	10% CFZY20.1	90%平衡剂	38.12	3.91	19.45
F20.2	73%	10% CFZY20.2	90%平衡剂	47.20	4.27	20.56
F21.1	65%	10% CFZY21.1	90%平衡剂	37.32	4.00	18.34
F22.1	71%	10% CFZY22.1	90%平衡剂	44.57	4.89	20.38
F23.1	66%	10% CFZY23.1	90%平衡剂	35.35	3.75	17.56
F24.1	66%	10% CFZY24.1	90%平衡剂	36.77	3.83	18.26
F1	59%	10% DCFZY1	90%平衡剂	31.74	3.10	13.99
F2	60%	10% DCFZY2	90%平衡剂	33.63	3.26	15.11
F3	58%	10% DCFZY3	90%平衡剂	31.88	3.22	14.33
F4	61%	10% DCFZY4	90%平衡剂	34.05	3.40	15.57
F5	54%	10% DCFZY5	90%平衡剂	27.75	3.56	12.04
F6	60%	10% DCFZY6	90%平衡剂	34.20	3.40	16.17
F7	48%	10% DCFZY7	90%平衡剂	22.75	3.50	11.06
F8	52%	10% DCFZY8	90%平衡剂	30.23	3.04	13.32
F9	60%	10% DCFZY9	90%平衡剂	33.01	3.16	14.55
F10	58%	10% DCFZY10	90%平衡剂	34.98	3.33	15.71
F11	61%	10% DCFZY11	90%平衡剂	33.15	3.28	14.90
F12	58%	10% DCFZY12	90%平衡剂	35.42	3.47	16.19
F13	52%	10% DCFZY13	90%平衡剂	28.86	3.63	12.52
F14	58%	10% DCFZY14	90%平衡剂	35.56	3.47	16.82
F15	50%	10% DCFZY15	90%平衡剂	23.67	3.57	11.50
F16	51%	10% DCFZY16	90%平衡剂	31.44	3.10	13.85
F17	50%	10% DCFZY17	90%平衡剂	30.15	2.98	13.15

实施例 E1.X 至实施例 E22.X 提供本发明的催化裂解助剂, 对比例 E1

至对比例 E16 说明作为对比的催化裂解助剂。其中，实施例 E1.X 至实施例 E10.X 和实施例 E21.1 为微孔 ZSM-5 分子筛，实施例 E11.X 至实施例 E20.X 和实施例 E22.1 为多级孔 ZSM-5 分子筛。对比例 E8 为现有技术制备含微孔 ZSM-5 分子筛的催化裂解对比助剂，对比例 E16 说明现有技术
5 制备含多级孔 ZSM-5 分子筛的催化裂解对比助剂。

实施例 E1.1

取 16.2g 磷酸氢二铵(天津市光复科技发展有限公司, 分析纯, 下同)溶于 60g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛(中国石化催化剂公司长岭分公司提供, 相对结晶度为 91.1%, 氧化硅/氧化铝摩尔比为 24.1, Na_2O 含量 0.039 重%, 比表面积为 $353\text{m}^2/\text{g}$,
10 总孔体积为 0.177ml/g , 下同), 采用浸渍法改性, 在 20°C 下浸渍 2 小时, 与高岭土和拟薄水铝石混合, 加入脱阳离子水以及铝溶胶打浆 120 分钟, 得到固含量 30 重量%的浆液, 加入盐酸调节浆液 pH 值 3.0, 然后继续打浆 45 分钟, 然后加入磷铝无机粘结剂 Binder1, 搅拌 30 分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥成型, 得到微球(直径为 $1\text{-}150\mu\text{m}$), 将微球于外部施加
15 压力并添加水, 在 500°C 、 0.5MPa 、50%水蒸气气氛下处理 0.5h, 制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ1.1, 其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、Binder1 为 18%、拟薄水铝石(以 Al_2O_3 计) 5%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计) 4%。

采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入实施例 E1.1 所制备的催化裂解助剂 CEZ1.1 进行反应性能评价, 以说明本公开提供的催化
20 裂解助剂的催化裂解反应效果。

将助剂 CEZ1.1 在 800°C 下、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。取经老化处理的 CEZ1.1 与工业 FCC 平衡催化剂(工业牌号 DVR-3 的 FCC 平衡催化剂, 轻油微反活性为 63)混合。将平衡剂和助剂的混合物装入固定床微反反应器中, 对表 2 所示原料油进行催化裂解, 评价
25 条件为反应温度 620°C , 再生温度 620°C , 剂油比 3.2。表 4 给出反应结果, 其中包括了空白测试剂。

实施例 E1.2

同实施例 E1.1, 区别在于其中的磷改性分子筛将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 100°C 下保持 2h。制得催化裂解助剂
30 样品, 编号 CEZ1.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E1

同实施例 E1.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ1。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

5

实施例 E2.1

同实施例 E1.1, 区别在于取 16.2g 磷酸氢二铵在 50℃下溶于 120g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 600℃、0.5MPa、30%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ2.1。

10

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E2.2

同实施例 E2.1, 区别在于其中的将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 70℃下保持 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ2.2。

15

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E2

同实施例 E2.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ2。

20

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E3.1

同实施例 E1.1, 区别在于取 10.4g 磷酸常温下溶于 60g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液后, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 4 小时; 外部施加压力并添加水, 在 400℃、0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ3.1。

25

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E3.2

同实施例 E3.1, 区别在于将 80℃的含磷化合物的水溶液与加热到 80℃的 HZSM-5 分子筛混合接触 4h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ3.2。

30

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E3

同实施例 E3.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ3。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E4.1

5 同实施例 E1.1, 区别在于取 8.1g 磷酸氢二铵在常温下溶于 120g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 300℃、0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ4.1。

10 评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E4.2

同实施例 E4.1, 区别在于将磷酸二氢铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 90℃下保持 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ4.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

15 对比例 E4

同实施例 E4.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ4。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E5.1

20 同实施例 E1.1, 区别在于取 8.5g 磷酸三甲酯在 90℃下溶于 80g 去离子水中, 搅拌 1h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 20℃下浸渍 8 小时; 外部施加压力并添加水, 在 500℃、0.8MPa、80%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ5.1。

25 评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E5.2

同实施例 E5.1, 区别在于将磷酸三甲酯、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 120℃下保持 8h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ5.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

30 对比例 E5

同实施例 E5.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ5。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E6.1

同实施例 E1.1, 区别在于取 11.6g 磷酸硼在 100℃下溶于 100g 去离子水中, 搅拌 3h, 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 2 小时; 外部施加压力并添加水, 在 400℃、0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ6.1。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E6.2

同实施例 E6.1, 区别在于将磷酸硼、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温到 150℃下保持 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ6.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E6

同实施例 E6.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ6。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E7.1

同实施例 E1.1, 区别在于取 14.2g 三苯基磷在 100℃下溶于 80g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20℃下浸渍 4 小时; 外部施加压力并添加水, 在 600℃、1.0MPa、30%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ7.1。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E7.2

同实施例 E7.1, 区别在于将磷酸硼、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温到 150℃下保持 2h。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ7.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E7

同实施例 E7.1, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550℃马弗炉中空气焙烧。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ7。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E8

对比例 E8 说明现有工业常规的方法和得到的含磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 E1.2, 区别在于先取 16.2g 磷酸氢二铵溶于 60g 去离子水中, 搅拌 0.5h 得到含磷的水溶液, 加入 113gHZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改
5 性, 在 100℃下浸渍 2 小时后在 110℃下烘箱中干燥后, 焙烧条件为常压
(表观压力 0MPa) 且为 550℃马弗炉中空气焙烧, 得到的磷改性 ZSM-5
分子筛样品, 然后与高岭土和拟薄水铝石混合, 加入脱阳离子水以及铝溶
胶打浆 120 分钟, 得到固含量 30 重量%的浆液, 加入盐酸调节浆液 pH 值
10 3.0, 然后继续打浆 45 分钟, 然后加入磷铝无机粘结剂 Binder1, 搅拌 30
分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥成型, 得到微球 (直径为 1-150μm), 将
微球于 500℃下焙烧 1 小时, 制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ8。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E8.1

同实施例 E1.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化
15 裂解助剂, 编号 CEZ8.1。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E8.2

同实施例 E1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化
裂解助剂, 编号 CEZ8.2。

20 评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E9.1

同实施例 E1.1, 区别在于磷铝无机粘结剂 Binder3 替代。制得催化裂
解助剂, 编号 CEZ9.1。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

25 实施例 E9.2

同实施例 E1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催化
裂解助剂, 编号 CEZ9.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E10.1

30 同实施例 E1.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化
裂解助剂, 编号 CEZ10.1。评价同实施例 E5.1, 结果见表 4。

实施例 E10.2

同实施例 E1.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CEZ10.2。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E11.X 至实施例 E20.X 说明本发明催化裂解助剂中采用磷改性
5 多级孔 ZSM-5 分子筛。

实施例 E11.1 至实施例 E17.1

实施例 E11.1 至实施例 E17.1 分别顺序对应实施例 E1.1 至实施例 E7.1, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛 (中国石化催化剂公司长岭分公司提供, 相对结晶度为 88.6%, 氧化硅/氧化铝摩尔比为 20.8,
10 Na_2O 含量由 0.017 重%, 比表面积为 $373\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 0.256ml/g , 介孔体积 0.119ml/g , 平均孔径为 5.8nm , 下同) 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ11.1 至 CEZ17-1。评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E11.2 至实施例 E17.2

实施例 E11.2 至实施例 E17.2 分别顺序对应实施例 E1.2 至实施例 E7.2,
15 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CEZ11.2 至 CEZ17-2。评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E9 至对比例 E15

对比例 E9 至对比例 E15 分别顺序对应比例 E1 至对比例 E7, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级孔 ZSM-5 分子筛替代。制得催化裂解助剂样
20 品, 编号 DCEZ9 至 DCEZ15。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

对比例 E16

对比例 E16 说明现有工业常规的方法和得到的含磷改性多级孔 ZSM-5 的对比助剂样品。同对比例 E8, 区别在于 HZSM-5 分子筛由多级
25 孔 ZSM-5 分子筛替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCEZ16。

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E18.1

同实施例 E11.1, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CEZ18.1。
30

评价同实施例 E1.1, 结果见表 4。

实施例 E18.2

同实施例 E11.2, 区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder2 替代。制得催

化裂解助剂，编号 CEZ18.2。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

实施例 E19.1

同实施例 E11.1，区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催
5 化裂解助剂，编号 CEZ19.1。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

实施例 E19.2

同实施例 E11.2，区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder3 替代。制得催
化裂解助剂，编号 CEZ19.2。

10 评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

实施例 E20.1

同实施例 E11.1，区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催
化裂解助剂，编号 CEZ20.1。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

15 实施例 E20.2

同实施例 E11.2，区别在于磷铝无机粘结剂以 Binder4 替代。制得催
化裂解助剂，编号 CEZ20.2。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

实施例 E21.1

20 同实施例 E1.1，区别在于提高拟薄水铝石和铝溶胶加入量替代磷铝无
机粘结剂 Binder1。制得催化裂解助剂样品，编号 CEZ21.1。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

实施例 E21.2

同实施例 E11.1，区别在于提高拟薄水铝石和铝溶胶加入量替代磷铝
25 无机粘结剂 Binder1。制得催化裂解助剂样品，编号 CEZ21.2。

评价同实施例 E1.1，结果见表 4。

表 4

实施/ 对比例	催化裂解 助剂 D 值	催化剂混合物		物料平衡，重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率
空白	/	/	100%平衡剂	18.54	1.39	8.05
E1.1	86%	10% CEZ1.1	90%平衡剂	37.41	4.09	18.76
E1.2	92%	10% CEZ1.2	90%平衡剂	44.69	4.99	20.85
E2.1	91%	10% CEZ2.1	90%平衡剂	45.31	4.77	19.62

实施/ 对比例	催化裂解 助剂 D 值	催化剂混合物		物料平衡, 重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率
E2.2	94%	10% CEZ2.2	90%平衡剂	49.90	5.31	20.45
E3.1	88%	10% CEZ3.1	90%平衡剂	42.13	4.54	17.68
E3.2	93%	10% CEZ3.2	90%平衡剂	45.86	4.99	19.06
E4.1	90%	10% CEZ4.1	90%平衡剂	44.24	4.60	18.36
E4.2	93%	10% CEZ4.2	90%平衡剂	48.16	5.11	19.34
E5.1	84%	10% CEZ5.1	90%平衡剂	38.59	4.09	15.92
E5.2	90%	10% CEZ5.2	90%平衡剂	42.14	4.45	17.68
E6.1	91%	10% CEZ6.1	90%平衡剂	43.56	4.32	18.00
E6.2	94%	10% CEZ6.2	90%平衡剂	48.10	5.11	19.10
E7.1	82%	10% CEZ7.1	90%平衡剂	31.75	3.27	13.08
E7.2	84%	10% CEZ7.2	90%平衡剂	36.88	4.09	15.88
E8.1	83%	10% CEZ8.1	90%平衡剂	35.29	3.92	18.39
E8.2	90%	10% CEZ8.2	90%平衡剂	43.87	4.32	19.54
E9.1	84%	10% CEZ9.1	90%平衡剂	34.80	3.86	18.35
E9.2	91%	10% CEZ9.2	90%平衡剂	43.06	4.09	19.03
E10.1	85%	10% CEZ10.1	90%平衡剂	34.90	3.75	17.98
E10.2	89%	10% CEZ10.2	90%平衡剂	43.22	4.11	19.01
E11.1	85%	10% CEZ11.1	90%平衡剂	38.91	4.17	19.51
E11.2	94%	10% CEZ11.2	90%平衡剂	46.48	5.09	21.68
E12.1	94%	10% CEZ12.1	90%平衡剂	47.12	4.87	20.40
E12.2	97%	10% CEZ12.2	90%平衡剂	51.90	5.42	21.27
E13.1	89%	10% CEZ13.1	90%平衡剂	43.82	4.63	18.39
E13.2	90%	10% CEZ13.2	90%平衡剂	47.69	5.09	19.82
E14.1	91%	10% CEZ14.1	90%平衡剂	46.01	4.69	19.09
E14.2	95%	10% CEZ14.2	90%平衡剂	50.09	5.21	20.11
E15.1	87%	10% CEZ15.1	90%平衡剂	40.13	4.17	16.56
E15.2	92%	10% CEZ15.2	90%平衡剂	43.83	4.54	18.39
E16.1	88%	10% CEZ16.1	90%平衡剂	45.30	4.41	18.72
E16.2	93%	10% CEZ16.2	90%平衡剂	50.02	5.21	19.86
E17.1	83%	10% CEZ17.1	90%平衡剂	33.02	3.34	13.60
E17.2	88%	10% CEZ17.2	90%平衡剂	38.36	4.17	16.52
E18.1	83%	10% CEZ18.1	90%平衡剂	36.70	4.00	19.13
E18.2	94%	10% CEZ18.2	90%平衡剂	45.62	4.41	20.32
E19.1	83%	10% CEZ19.1	90%平衡剂	36.19	3.94	19.08
E19.2	90%	10% CEZ19.2	90%平衡剂	44.78	4.17	19.79
E20.1	83%	10% CEZ20.1	90%平衡剂	36.30	3.83	18.70

实施/ 对比例	催化裂解 助剂 D 值	催化剂混合物		物料平衡, 重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率
E20.2	91%	10% CEZ20.2	90%平衡剂	44.95	4.19	19.77
E21.1	82%	10% CEZ21.1	90%平衡剂	33.67	3.68	16.88
E21.2	83%	10% CEZ21.2	90%平衡剂	35.02	3.75	17.56
E1	74%	10% DCEZ1	90%平衡剂	30.23	3.04	13.45
E2	75%	10% DCEZ2	90%平衡剂	32.03	3.20	14.53
E3	72%	10% DCEZ3	90%平衡剂	30.36	3.16	13.78
E4	76%	10% DCEZ4	90%平衡剂	32.43	3.33	14.97
E5	68%	10% DCEZ5	90%平衡剂	26.43	3.49	11.58
E6	75%	10% DCEZ6	90%平衡剂	32.57	3.33	15.55
E7	60%	10% DCEZ7	90%平衡剂	21.67	3.43	10.63
E8	65%	10% DCEZ8	90%平衡剂	28.79	2.98	12.81
E9	75%	10% DCEZ9	90%平衡剂	31.44	3.10	13.99
E10	73%	10% DCEZ10	90%平衡剂	33.31	3.26	15.11
E11	76%	10% DCEZ11	90%平衡剂	31.57	3.22	14.33
E12	73%	10% DCEZ12	90%平衡剂	33.73	3.40	15.57
E13	65%	10% DCEZ13	90%平衡剂	27.49	3.56	12.04
E14	73%	10% DCEZ14	90%平衡剂	33.87	3.40	16.17
E15	63%	10% DCEZ15	90%平衡剂	22.54	3.50	11.06
E16	64%	10% DCEZ16	90%平衡剂	29.94	3.04	13.32

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复，5 本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种催化裂解剂，其活性组分由磷改性分子筛和非磷改性分子筛组成或者仅由磷改性分子筛组成，利用电子探针显微分析（EPMA），

催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq$ 65%、优选 D 值 $\geq$ 68%，前提是活性组分由
5 磷改性分子筛和非磷改性分子筛组成，或者

催化裂解剂中磷的 D 值 $\geq$ 82%、优选 D 值 $\geq$ 84%，前提是活性组分仅由磷改性分子筛组成。

2. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

所述的磷改性分子筛是磷改性 MFI 结构分子筛，例如磷改性 ZSM-5
10 分子筛；

所述的非磷改性分子筛是 FAU 结构分子筛，例如 Y 型分子筛。

3. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中所述催化裂解剂是一种催化裂解催化剂，其活性组分由磷改性分子筛（例如磷改性 MFI 结构分子筛，如磷改性 ZSM-5 分子筛）和非磷改性分子筛（例如 FAU 结构分子筛，如 Y 型分子筛）组成，利用电子探针显微分析（EPMA），
15 催化剂中磷的 D 值 $\geq$ 65%、优选 D 值 $\geq$ 68%。

4. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中所述催化裂解剂是一种催化裂解助剂，其活性组分为磷改性分子筛（例如磷改性 MFI 结构分子筛，如磷改性 ZSM-5 分子筛），利用电子探针显微分析（EPMA），
20 助剂中磷的 D 值 $\geq$ 82%、优选 D 值 $\geq$ 84%。

5. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中以干基计，所述的催化裂解剂包含：

1-25 重量%的非磷改性分子筛；

5-50 重量%的磷改性分子筛；

25 1-60 重量%的无机粘结剂；和

任选地，0-60 重量%的第二粘土。

6. 前述权利要求 1-2 中任一项的催化裂解剂，其中以干基计，所述的催化裂解剂包含：

5-75 重量%的磷改性分子筛（不含非磷改性分子筛）；

30 1-40 重量%的无机粘结剂；和

任选地，0-65 重量%的第二粘土。

7. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中所述的非磷改性分子

筛选自 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。

8. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

所述的无机粘结剂包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶、水玻璃和磷
5 铝无机粘结剂中的至少一种；

优选地，所述的无机粘结剂包含磷铝无机粘结剂，

更优选地，所述的无机粘结剂为磷铝无机粘结剂。

9. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

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。

10. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

所述的含第一粘土的磷铝无机粘结剂以干基为基准，所述含第一粘土
的磷铝无机粘结剂含有以 Al_2O_3 计 15-40 重量%铝组分、以 P_2O_5 计 45-80
重量%的磷组分以及大于 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
15 重量%；所述第一粘土包括高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土
和硅藻土中的至少一种。

11. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱土、
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。

20 12. 前述权利要求中任一项的催化裂解剂，其中

以所述催化裂解催化剂的总量为基准，所述无机粘结剂包括以干基计
3-39 重量%的磷铝无机粘结剂和 1-30 重量%的选自拟薄水铝石、铝溶胶、
硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种无机粘结剂。

25 13. 一种制备前述权利要求任一项的催化裂解剂的方法，其特征在于
于该方法包括：

(1) 将包括下述组分的原料混合打浆并成型：

磷改性分子筛，

任选地，非磷改性分子筛，

无机粘结剂，和

30 任选地，第二粘土；

(2) 将成型物在外部施加压力以及外部添加水溶液的气氛环境下进
行水热焙烧处理；

所述的磷改性分子筛是将温度为 0-150°C 的待被磷改性的分子筛与温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液通过浸渍接触处理得到的；

所述的水热焙烧处理在 0.01-1.0MPa 的表观压力和 200-800°C 的温度在 100% 水蒸气的气氛中或在水分含量为至少 1% 的空气气氛中进行。

5 14. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的待被磷改性的分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛；

优选地，所述的微孔 ZSM-5 分子筛：氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、优选为 20-200；

10 优选地，所述的多级孔 ZSM-5 分子筛：介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、优选为 20-200。

15 15. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的含磷化合物以磷计、所述的待被磷改性的分子筛以铝计，二者的摩尔比值为 0.01-2；优选的，二者的摩尔比值为 0.1-1.5；更优选的，二者的摩尔比值为 0.2-1.5。

16. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物；

20 优选地，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；

优选地，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。

17. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的待被磷改性的分子筛中， $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。

25 18. 按照前述权利要求任一项的方法，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 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。

30

19. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，所述的成型为喷雾干燥造粒。

20. 按照前述权利要求任一项的方法，其中，

所述的水热焙烧处理的条件为：

5 表观压力：0.1-0.8MPa、优选 0.3-0.6MPa；

气氛：100%水蒸气的气氛或水分含量为至少 30%的空气气氛，优选地，100%水蒸气的气氛或水分含量为至少 60%的空气气氛；

温度：200-800°C、优选 300-500°C；

所述的浸渍接触的条件为：

10 水筛重量比：0.5-1；

温度：50-150°C、优选 70-130°C；

时间：0.5-40 小时。

21. 前述权利要求 1-12 中任一项的催化裂解剂，其是通过权利要求 13-20 中任一项的方法制备的。

15 22. 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任一项的催化裂解剂接触反应。

23. 按照前述权利要求任一项的烃油催化裂解的方法，其中，该方法包括：在所述催化裂解条件下，使所述烃油与含有前述权利要求任一项所述的催化裂解助剂和前述权利要求任一项所述的催化裂解催化剂的混合物接触反应；所述混合物中，所述催化裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

24. 按照前述权利要求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。

25 25. 一种催化裂解剂的制备系统，其特征在于该系统主要由磷改性装置、原料混合装置、成型装置、加压水热焙烧装置组成；

优选地，所述的磷改性装置包括含磷化合物溶液导入设备；和/或所述的原料混合装置接收原料，所述的原料包括：来自磷改性装置得到的经浸渍处理（如经浸渍交换）的磷改性的分子筛、来自磷铝无机粘结剂处理装置的磷铝无机粘结剂、任选地，非磷改性分子筛、和任选地，粘土；和/或所述的成型装置为喷雾干燥成型装置；和/或所述的加压水热焙烧装置设置有含水溶液入口和气体增压接口。