

含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛、含其的裂解助剂和裂解催化剂及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求申请日为 2020 年 04 月 13 日的申请号为 202010283413.0 的中国专利申请、申请日为 2020 年 04 月 13 日的申请号为 202010283400.3 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 28 日的申请号为 202011169155.X 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 29 日的申请号为 202011175727.5 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 28 日的申请号为 202011169072.0 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 29 日的申请号为 202011178052.X 的中国专利申请的权利要求，上述申请的全部内容引入本文中作为参考。

技术领域

本发明涉及一种分子筛技术领域。更具体地说，本发明涉及一种含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛及其制备方法；本发明还涉及一种包含所述的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛的裂解助剂及其制备方法和应用；本发明还涉及一种包含所述的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛和 Y 型分子筛的裂解催化剂及其制备方法和应用；本发明涉及一种含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛及其制备方法；本发明还涉及一种包含所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的裂解助剂及其制备方法和应用；本发明还涉及一种包含所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和 Y 型分子筛的裂解催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

ZSM-5 分子筛是一种 MFI 结构分子筛，它是 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。ZSM-5 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，并具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。

自从 1983 年起，ZSM-5 分子筛作为催化裂化辛烷值助剂/催化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 最早报道了用 ZSM-5 分子筛作为增产丙烯的活性组元，它与 REY 一起作为 FCC 催化剂的活性组元，或者它与 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。但是，上述两种技术的丙烯收率均不高。

虽然 HZSM-5 分子筛具有良好的择形性能和异构化性能，但其不足之处是水热稳定性差，在苛刻的高温水热条件下易失活，使催化性能降低。

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 分子筛进行改性后提高了低碳烯烃收率。通常常规含有经磷活

化的 ZSM-5 添加剂, 其使初级裂化产物(例如汽油烯烃)选择性地转化成 C3 和 C4 烯烃。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)选择性地转化成 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 P₂O₅ 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°C 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。

US5171921 公开了一种 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 HZSM-5 分子筛, 然后用磷酸对该 ZSM-5 分子筛进行改性, 再烘干、焙烧, 从而得到磷改性的 HZSM-5 分子筛。其中, P₂O₅ 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互作用保留 B 酸中心, 降低磷物种的分布。

多级孔 ZSM-5 分子筛为同时含有微孔和介孔的 ZSM-5 分子筛, 常用硬模板法、软模板法、酸碱后处理法等制备各类具有介孔孔道的多级孔 ZSM-5 分子筛。

虽然采用适量的无机磷化物对(多级孔)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(多级孔)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(多级孔)ZSM-5 分子筛的水热稳定性, 进一步提高裂解活性。

发明内容

本发明人在大量的试验的基础上发现, 在一定条件下磷改性处理并采用加压水热焙烧得到的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛(例如含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛)具有不同于常规含磷的(多级孔)ZSM-5 分子筛的物化特征, 分子筛中磷的利用效率提高, 分子筛的水热稳定性得到改善。

因此, 针对现有技术存在的如水热稳定性不理想等问题, 本发明的目的是提供一种具有更好水热稳定性的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛(例如含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛)以及其制备方法。

进一步地, 本发明的目的是提供一种基于更好水热稳定性的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛(例如含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛)作为活性组分的催化裂解助剂以及其制备方法和应用。

进一步地, 本发明的目的是提供一种基于更好水热稳定性的含磷的/磷改性的 ZSM-5 分子筛(例如含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛)作为活性组分之一的催化裂解催化剂以及其制备方法和在石油烃催化裂解反应中的应用。本发明的催化裂解

催化剂可以提供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。

为了实现本发明的上述目的,本发明提供了下述方面的技术方案:

在第1方面中,本发明提供了一种含磷的或磷改性的ZSM-5分子筛,其特征在于,在其²⁷AlMAS-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。

在第2方面中,本发明还提供了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, $n1/n2$ 的值为 ≤ 0.1 或 ≤ 0.08 ,例如, ≤ 0.09 或 ≤ 0.07 ,进一步地,例如, $n1/n2\leq 0.08$ 或 ≤ 0.06 ,更进一步地,例如,0.04-0.07或0.02-0.05;

其中, $n1$ 表示磷的摩尔数, $n2$ 表示硅和铝的总摩尔数。

在第3方面中,根据前述方面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。

在第4方面中,根据前述方面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, $n1/n2$ 的值为 ≤ 0.1 或 ≤ 0.08 ,例如, ≤ 0.09 或 ≤ 0.07 ,进一步地,例如, $n1/n2\leq 0.08$ 或 ≤ 0.06 ,更进一步地,例如,0.04-0.07或0.02-0.05;

其中, $n1$ 表示磷的摩尔数, $n2$ 表示硅和铝的总摩尔数。

在第5方面中,根据前述方面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NH₃-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%。

在第6方面中,根据前述方面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。

在第7方面中,本发明提供了一种制备前述方面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°C的含磷化合物的水溶液与0-150°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°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。

在第8方面中,根据前述方面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。

在第9方面中，根据前述方面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， $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。

在第10方面中，根据前述方面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。

在第11方面中，根据前述方面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。

在第12方面中，根据前述方面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。

在第13方面中，本发明提供了一种催化裂解助剂，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%的前述方面中任一项的含磷的或磷改性的ZSM-5分子筛。

在第14方面中，根据前述方面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。

在第15方面中，根据前述方面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。

在第16方面中，根据前述方面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。

在第17方面中，本发明提供了一种制备前述方面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分子筛是前述方面中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，或者是使用前述方面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。

在第18方面中，根据前述方面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。

在第19方面中，根据前述方面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。

在第 20 方面中，根据前述方面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。

在第 21 方面中，根据前述方面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。

在第 22 方面中，根据前述方面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。

在第 23 方面中，根据前述方面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 $P/Al=1-6$ 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。

在第 24 方面中，本发明提供了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%的前述方面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。

在第 25 方面中，根据前述方面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。

在第 26 方面中，本发明提供了一种制备前述方面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 分子筛是前述方面中任一项的含磷的或磷改性的分子筛，或者是使用前述方面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。

在第 27 方面中,根据前述方面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。

在第 28 方面中,根据前述方面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。

在第 29 方面中,根据前述方面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。

在第 30 方面中,根据前述方面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。

在第 31 方面中,根据前述方面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。

在第 32 方面中,根据前述方面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。

在第 33 方面中,本发明提供了由前述方面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。

在第 34 方面中,本发明提供了由前述方面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。

在第 35 方面中,本发明提供了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，使烃油与前述方面中任一项的催化裂解助剂接触反应。

在第36方面中，根据前述方面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%。

在第37方面中，根据前述方面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。

在第38方面中，本发明提供了前述方面中任一项的催化裂解催化剂的应用方法。

在第39方面中，根据前述方面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。

在第40方面中，根据前述方面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。

附图说明

图1为样品PZ-1A的27AlMAS-NMR谱图。

图2为样品PZ-1A经过800°C、100%水蒸气条件、17h水热老化后的NH3-TPD谱图。

图3为样品PZ-1B的27AlMAS-NMR谱图。

图4为对比样品DZ-1A的27AlMAS-NMR谱图。

图5为对比样品DZ-1A经过800°C、100%水蒸气条件、17h水热老化后的NH3-TPD谱图。

图6为样品PZ-1C的27AlMAS-NMR谱图。

图7为样品PZ-1C经过800°C、100%水蒸气条件、17h水热老化后的NH3-TPD谱图。

图8为对比样品DZ-1C的27AlMAS-NMR谱图。

图9为对比样品DZ-1C经过800°C、100%水蒸气条件、17h水热老化后的NH3-TPD谱图。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

在本发明中，孔径小于2 nm的孔称为微孔；孔径大于50 nm的孔称为大孔；孔径在2-50 nm的孔称为介孔。

在本发明中，第一粘土是指在磷铝无机粘结剂中所含的粘土；而第二粘土是指除第一粘土外的粘土，“第一”和“第二”仅为区分粘土是否在磷铝无机粘结剂中。所述的第一粘土包括但不限于高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土。所述的第二粘土包括但不限于高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石、和硅藻土，以及多水高岭土、埃洛石、水滑石、和膨润土。

在本发明中，粘结剂与无机粘结剂是同义词。

本发明的粘结剂包括磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂。

根据本发明，其他无机粘结剂是指不同时含有磷与铝两种元素的粘结剂，而磷铝无机粘结剂包括磷铝胶、和含第一粘土的磷铝无机粘结剂。

根据本发明，其他无机粘结剂的实例包括但不限于拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃。

根据本发明，磷铝胶中的有效成分为磷酸二氢铝，其理论配比为 $P_2O_5/Al_2O_3=3:1$ （摩尔比）。磷铝胶作为粘结剂可以制备出强度优良的催化剂。在本发明中，磷铝胶中的 P_2O_5/Al_2O_3 的实际配比为 3:1 或更高，例如 3:1-10:1，如大于 3:1 且不大于 5:1。例如，磷铝胶可以通过将氧化铝源与水打浆分散成浆液；搅拌下向所述浆液中加入浓磷酸，并使所得混合浆液反应一段时间（例如在 50-99°C 反应 15-90 分钟）来获得；所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 α -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种，所述的浓磷酸其浓度可以为 60-98 重量%，进一步地，例如 75-90 重量%，磷酸的加料速度例如 0.01-0.10kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源，进一步地，例如 0.03-0.07kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源。

根据本发明，含第一粘土的磷铝无机粘结剂是指这样的粘结剂，以干基重量为基准，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%的铝组分、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%。

根据本发明，所述的含第一粘土的磷铝无机粘结剂可以通过下述方法制备：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。所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 α -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种，所述的浓磷酸其浓度可以为 60-98 重量%，进一步地，例如 75-90 重量%，磷酸的加料速度例如 0.01-0.10kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源，进一步地，例如 0.03-0.07kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源。

在本发明中，压力是指表压，除非相反指出。

在本发明中，表观压力与表压同义。

在本发明中，裂解与催化裂解同义。

根据本发明，在分子筛的 ^{27}Al MAS-NMR 中，化学位移为 39 ± 3 ppm 共振信号表示的是与磷配位的骨架铝物种（磷稳定的骨架铝，即扭曲四配位骨架铝）；化学位移为 $54\text{ppm}\pm 3\text{ppm}$ 共振信号表示的是四配位骨架铝物种。在本发明中，通过使用 Bruker AVANCE III 600WB 型光谱仪进行 ^{27}Al MAS-NMR 谱图分析与测定，其中转子直径 4mm，共振频谱为 156.4MHz，脉宽 0.4 μ s（对应 15° 扳倒角），魔角旋转转速为 12kHz，延迟时间为 1s；各峰面积利用高斯-洛伦兹函数由特征峰进行分峰拟合后采用积分法计算。

根据本发明,在分子筛的表面 XPS 元素分析中, n_1 表示磷的摩尔数, n_2 表示硅和铝的总摩尔数,表征参数 n_1/n_2 的减小表明分子筛中表面磷物种含量的减少,也说明表面磷物种向分子筛体相迁移的更多,即 n_1/n_2 的数值说明的是磷物种在分子筛表面分散效果以及从 ZSM-5 分子筛表面向晶体内迁移的程度,数值越小说明表面磷物种含量的减少,磷物种分散好以及向内迁移的程度高,从而分子筛的水热稳定性更好。在本发明中,通过使用 Thermo Fisher-VG 公司的 ESCAREB 250 型 X 射线光电子能谱仪,激发源为单色化的功率 150 W 的 AlK α X 射线,荷电位移用来自污染碳的 C1s 峰 (284.8 eV) 校正对分子筛表面进行 XPS 分析;采用 XPS PeakAvantage 4.15 软件进行扣除 Shirley 线型的背底后通过积分求得各峰的参数。在本发明中,采用 XPS 方法测定的分子筛表面是指晶面垂直深度 0-2nm 的范围,也就是说, n_1 和 n_2 是距离表面 0-2nm 范围内的物质的摩尔数。

根据本发明,分子筛经过 800°C、100% 水蒸气条件 17h 的水热老化后,在其 NH₃-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值反映了经过 800°C、100% 水蒸气条件 17h 水热老化后的强酸中心保留度,如果该比重值高,则该分子筛具有较高的裂解活性,反之亦然。在本发明中,通过使用 Micromeritics 公司的 AutoChen II 程序升温脱附仪进行程序升温脱附分析(NH₃-TPD, NH₃-Temperature-Programmed Desorption),其中称取样品 0.1-0.2g,放入石英吸附管,通入载气(高纯 He,流速 50mL/min),以 20°C/min 的速率升至 600°C,恒温 2h,脱除样品上吸附的水和空气;以 20°C/min 的速率降至 100°C,恒温 30min;将载气切换为 NH₃-He 混合气,恒温 30min,使样品吸附氨达到饱和;将 NH₃-He 混合气切换成高纯 He 载气,吹扫 1h,以脱附物力吸附氨;然后以 10°C/min 的速率升温至 600°C,得到程序升温脱附曲线。脱附的氨用热导池进行检测。将程序升温脱附曲线转化为 NH₃ 脱附速率-温度曲线后,利用高斯-洛伦兹函数,通过对峰型的解谱,得到酸中心密度数据。

含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛以及制备方法

本发明提供了一种含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛,其具有下述特征中的一个或多个:

(1) 在其 27Al MAS-NMR 中,化学位移为 39±3ppm 共振信号峰面积与化学位移为 54ppm±3ppm 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) 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 ≤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) 该分子筛经过 800°C、100% 水蒸气条件 17h 的水热老化后,在其 NH₃-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≥40%或≥45%;例如,≥42%或≥50%;进一步地,例如,≥45%或≥60%;更进一步地,例如,48%-85%或 60%-80%。

根据本发明的含磷的或磷改性的分子筛,所述的含磷的或磷改性的分子筛可以是含磷的多级孔 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。

根据本发明的含磷的或磷改性的分子筛,当磷和铝均以摩尔计时,二者的比值可以为 0.01-2;例如,0.1-1.5;进一步地,例如,0.2-1.5 或 0.3-1.3。

所述的含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛是通过下述方法制备的, 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°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°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°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。

根据制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 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。

根据本发明的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 所述的 ZSM-5 分子筛中, $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 。

根据本发明的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 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。

根据本发明的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 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。

根据本发明的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 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。

根据本发明, 所述的 HZSM-5 分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛经铵交换降钠至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 后得到, 硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比, 下同)范围 ≥ 10 , 通常在 10-200。

根据本发明, 所述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛, $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$, 介孔(2nm-50nm)体积占总孔体积的比例大于 10%、通常为 10%-90%, 平均孔径为 2-20nm。硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比)范围 ≥ 10 , 通常在 10-200。根据本发明, 多级孔指同时含有微孔和介孔。

根据本发明的制备含磷的或磷改性的 ZSM-5 分子筛的方法, 所述的接触的第一种方式是用浸渍法使温度为 30-150°C 的含磷化合物的水溶液与 30-150°C 的 ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛)在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。例如接触可以是在 40°C 以上的较高的温度区间, 例如 50-150°C、进一步地, 例如 70-130°C 下进行, 以获得更好的效果, 即磷物种分散更好, 磷更容易迁移至 ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 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, 最终对分子筛的水热稳定性的提高作出贡献。

所述的基本相同的温度,是指含磷化合物的水溶液与 ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛)各自具有的温度之间的温度差在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。例如,含磷化合物的水溶液的温度为 80°C , ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛)则需加热到 $75-85^{\circ}\text{C}$ 。

本发明的制备方法中,所述的接触的第二种方式是将含磷化合物、ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛)和水混合后在 $30-150^{\circ}\text{C}$ 下保持至少 0.1 小时。例如为了可以获得更好的效果,即为了实现磷物种分散更好,磷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的目的,所述的含磷化合物、ZSM-5 分子筛(例如, HZSM-5 分子筛或氢型多级孔 ZSM-5 分子筛)和水混合之后,是在 40°C 以上的较高的温度区间保持 0.1 小时,例如 $50-150^{\circ}\text{C}$ 温度区间、进一步地,例如 $70-130^{\circ}\text{C}$ 温度区间。

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。

所述的外部添加水的量,以满足所述的气氛环境含 1-100% 水蒸气为准。

本发明提供的制备方法促进了表面磷物种向(多级孔)ZSM-5 分子筛体相的迁移。

本发明提供的磷改性 ZSM-5 分子筛/含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛中,磷与骨架铝配位充分,骨架铝得到充分保护,分子筛具有优异的水热稳定性,例如在 800°C 、100% 水蒸气条件 17h 水热老化后具有更高的结晶保留度,而在正十四烷烃裂解中,主要指标相对于对比样品均有提升,例如,较高的转化率和液化气收率,同时三烯(乙烯、丙烯和丁烯)收率有大幅提高;在正十四烷烃裂解中,本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛具有较优异的正十四烷催化裂解活性,转化率、液化气收率、丙烯收率和总丁烯收率等主要技术指标均有提升,在增加低碳烯烃收率的同时具有较高的液化气收率,多产高附加值产品。

本发明提供的磷改性 ZSM-5 分子筛/含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛可以与 Y 型分子筛共同作为催化剂的活性组分,在燃油催化裂解反应中具有高的裂解转化率和低碳烯烃收率、液化气收率高的特点。

基于多级孔分子筛的裂解助剂以及制备方法和应用

本发明提供了一种裂解助剂,其中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%的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛;其中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛,表面 XPS 元素分析中, $n1/n2 \leq 0.08$, 其中, $n1$ 表示磷的摩尔数, $n2$ 表示硅和铝的总摩尔数。

在本发明的裂解助剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的表面 XPS 元素分析中,所述的 $n1/n2 \leq 0.07$, 例如 $n1/n2 \leq 0.06$, 进一步地,例如的 $n1/n2$ 为 0.02-0.05。该表征参数表明分子筛中表面磷物种含量的减少,也说明表面磷物种向分子筛体相迁移的更多,即 $n1/n2$ 的数值说明的是磷物种在分子筛表面分散效果以及从 ZSM-5 分子筛表面向晶体内迁移的程度,数值越小说明表面磷物种含量的减少,磷物种分散好以及向内迁移的程度高,从而分子筛的水热稳定性更好

在本发明的裂解助剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛,在 27Al 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 ≥ 1 、例如比值 ≥ 8 , 进一步地,例如的比值 ≥ 12 , 更进一步地,例如比值为 14-25。 27Al MAS-NMR 中,化学位移为 $39 \pm 3\text{ppm}$ 共

振信号表示的是与磷配位的骨架铝物种(磷稳定的骨架铝,即扭曲四配位骨架铝);化学位移为 $54\text{ppm} \pm 3\text{ppm}$ 共振信号表示的是四配位骨架铝物种。

在本发明的裂解助剂中,含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛,经过 800°C 、100% 水蒸气条件、17h 水热老化后,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比重 $\geq 45\%$,优选范围 $\geq 50\%$ 、进一步地,例如范围 $\geq 60\%$ 、更进一步地,例如 60%-80%。说明本发明的含磷的多级孔 ZSM 分子筛在经过 800°C 、100% 水蒸气条件、17h 水热老化后具有较高的强酸中心保留度,从而具有较高的裂解活性。

在本发明的裂解助剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛中磷的含量,当磷和铝均以摩尔计时,二者的比值为 0.01-2;例如,二者的比值为 0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的比值为 0.2-1.5。

在本发明的裂解助剂中,以所述裂解助剂的干基为基准,所述裂解助剂除了含有 5-75 重量%、优选 8-60 重量%的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛外,还可以含有 1-40 重量%的粘结剂和 0-65 重量%的第二粘土。

所述粘结剂可以是本领域技术人员所熟知的惯用于助剂或催化剂粘结剂组分的无机氧化物粘结剂、例如拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的一种或多种。例如,所述粘结剂含有磷铝无机粘结剂,即磷铝无机粘结剂或者磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂的混合。所述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%。

所述磷铝无机粘结剂的一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,所述的磷铝无机粘结剂可以包括以 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重量计 0-40 重量%的第一粘土,且其 P/Al 重量比为 1.0-6.0, pH 值为 1-3.5,固含量为 15-60 重量%;例如包括以 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重量计 1-40 重量%的第一粘土;优选含有以 Al_2O_3 计 15-35 重量%的铝组分,以 P_2O_5 计 50-75 重量%的磷组分以及以干基重量计 8-35 重量%的第一粘土,且其 P/Al 重量比例如 1.2-6.0,进一步地,例如 2.0-5.0, pH 值例如 2.0-3.0。

所述磷铝无机粘结剂的另一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,所述的磷铝无机粘结剂包括以 Al_2O_3 计 20-40 重量%铝组分和以 P_2O_5 计 60-80 重量%的磷组分。

所述第一粘土可以为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土的至少一种;所述其他无机粘结剂可以选自除了所述磷铝胶和磷铝无机粘结剂以外的惯用于催化裂解助剂或催化剂粘结剂组分的无机氧化物粘结剂中的一种或多种,优选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种,进一步地,例如自拟薄水铝石和铝溶胶中的至少一种。

在本发明的裂解助剂中,以所述裂解助剂的干基计,还含有 0-65 重量%、优选 5 重量%-55 重量%的第二粘土。所述的第二粘土也是本领域技术人员所熟知的,例如为选自高岭土、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。

在本发明的裂解助剂的一种具体实施方式中,以所述催化裂解助剂的干基为基准,包括 20-60 重量%的磷改性 ZSM-5 分子筛、5-35 重量%的粘结剂和以 5-55 重量%的第二粘土。

本发明还提供了所述的裂解助剂的一种制备方法,该方法包括,将含磷的多级孔 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催化裂解助剂,其特征在于,其中所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛是将含磷化合物溶液与氢型多级孔 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得到的;其中,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;所述的接触是采用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的 HZSM-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、HZSM-5 分子筛和水混合打浆后在 0-150°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。

在本发明的制备方法中,所述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛,Na₂O<0.1wt%,介孔(2nm-50nm)体积占总孔体积的比例大于 10%、通常为 10%-90%,平均孔径为 2-20nm。硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比)范围≥10,通常在 10-200。

所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤促进了表面磷物种向多级孔 ZSM-5 分子筛体相的迁移;使得磷与骨架铝配位充分,骨架铝得到充分保护,分子筛具有优异的水热稳定性。

所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的氢型 ZSM-5 分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛经铵交换降钠至 Na₂O<0.1wt%后得到,硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比,下同)范围≥10,通常在 10-200。

在含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。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。

在所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的接触的第一种方式是用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。例如接触可以在 0-30°C 的常温区间下进行,例如,是在 40°C 以上的较高的温度区间,例如 50-150°C、进一步地,例如 70-130°C 下进行,以获得更好的效果,即磷物种分散更好,磷更容易迁移至氢型多级孔 ZSM-5 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,最终对分子筛的水热稳定性的提高作出贡献。所述的基本相同的温度,是指含磷化合物的水溶液与氢型多级孔 ZSM-5 分子筛各自具有的温度之间的温度差在±5°C。例如,含磷化合物的水溶液的温度为 80°C,氢型多级孔 ZSM-5 分子筛则需加热到 75-85°C。

在所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的接触的第二种方式是将含磷化合物、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合后在 0-150°C 下保持至少 0.1 小时。例如混合之后是在 0-30°C 的常温区间保持至少 0.1 小时,例如,为了可以获得更好的效果,即为了实现磷物种分散更好,磷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

定性的目的，所述的含磷化合物、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合之后，是在 40°C 以上的较高的温度区间保持 0.1 小时，例如 50-150°C 温度区间、进一步地，例如 70-130°C 温度区间。

在所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中，当含磷化合物以磷计、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛以铝计时，二者的摩尔比值为 0.01-2；例如，二者的摩尔比值为 0.1-1.5；进一步地，例如的，二者的摩尔比值为 0.2-1.5。所述的接触，水筛重量比为 0.5-1，例如接触时间为 0.5-40 小时。

在所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中，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添加水而获得，优选表观压力为 0.1-0.8MPa、进一步地，例如表观压力为 0.3-0.6MPa，优选含 30-100% 水蒸气，进一步地，例如含 60-100% 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。所述的外部添加水的量，以满足所述的气氛环境含 1-100% 水蒸气为准。所述的水热焙烧处理的步骤在 200-800°C、优选 300-500°C 下进行。

在所述的裂解助剂的制备方法中，所述粘结剂含有磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂，以干基计，所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛、所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂的重量用量比可以为(10-75):(3-39):(1-30)，例如(10-75):(8-35):(5-25)；其中所述磷铝无机粘结剂可以为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂；所述其他无机粘结剂可以包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。制备方法可以是将含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合，打浆，其加料的顺序没有特殊要求，例如可以将磷铝无机粘结剂、其他无机粘结剂、含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛、第二粘土混合(当不含第二粘土的时候则可以省略相关的加料步骤)打浆，例如，先将第二粘土、含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛以及其他无机粘结剂混合打浆后再加入所述磷铝无机粘结剂，这有利于改善助剂的活性和选择性。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中，还包括将所述打浆得到的浆液喷雾干燥的步骤。喷雾干燥的方法为本领域技术人员熟知，本发明没有特殊要求。可选地，该制备方法还可包括：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，得到所述裂解助剂。其中，所述第一焙烧的焙烧温度可以为 300-650°C，例如为 400-600°C、优选 450-550°C，焙烧时间可以为 0.5-8 小时；所述洗涤可以采用硫酸铵、氯化铵、硝酸铵中的一种，洗涤温度可以为 40-70°C；所述干燥处理的温度可以为 100-200°C，例如为 100-150°C，干燥时间可以为 0.5-24h，例如为 1-12h。

所述的裂解助剂的制备方法的一种具体实施方式：将粘结剂与第二粘土以及水(例如脱阳离子水和/或去离子水)混合，配制成固含量为 10-50 重量%的浆液，搅拌均匀，用无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸将浆液 pH 调至 1-4，保持该 pH 值，于 20-80°C 下静置老化 0-2 小时(例如 0.3-2 小时)后加入铝溶胶和/或硅溶胶等无机粘结剂，搅拌 0.5-1.5 小时形成胶体，然后加入分子筛，所述分子筛包括所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛，形成助剂浆液，助剂浆液固含量例如为 20-45 重量%，继续搅拌后喷雾干燥制成微球助剂。然后将微球助剂进行第一焙烧，例如在 350-650°C 或 400-600°C 优选 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时，再用硫酸铵洗涤(其中，洗涤温度可以在 40-70°C，硫酸铵：微球助剂：水

=0.2-0.8:1.5-15(重量比)至氧化钠含量小于 0.25 重量%，用水洗涤并过滤，之后干燥。

在所述的裂解助剂的制备方法中所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂，还可以采用包括如下步骤制备：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。所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 χ -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、湃铝石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种，所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂中的铝组分源自所述的氧化铝源。所述的第一粘土可以分为高铝土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石以及硅藻土中的一种或多种，例如累托石。所述的浓磷酸其浓度可以为 60-98 重量%，进一步地，例如 75-90 重量%。磷酸的加料速度例如 0.01-0.10kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源，进一步地，例如 0.03-0.07kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源。

在上述实施方式中，所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂由于粘土的引入，不仅在制备过程中改善了物料之间的传质、传热，避免了物料不均匀局部瞬间剧烈反应放热超稳引起的粘结剂固化，得到的粘结剂的粘结性能与不引入粘土方法制备的磷铝粘结剂相当；而且该方法引入粘土，尤其是具有层状结构的累托石，改善了催化剂组合物的重油转化能力，使得到的助剂具有更佳的选择性。

本发明进一步提供了所述裂解助剂的应用，即一种烃油催化裂解的方法，该方法包括：在催化裂解条件下，使烃油与本发明所述的裂解助剂接触反应。

本发明的烃油催化裂解的方法包括：在所述催化裂解条件下，使所述烃油与含有所述裂解助剂和催化裂解催化剂的催化混合物接触反应；所述催化混合物中，所述裂解助剂的含量为 0.1-30 重量%。

可选地，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。

基于多级孔分子筛的裂解催化剂以及制备方法和应用

本发明还提供了一种裂解催化剂，其特征在于，以所述裂解催化剂的干基为基准，所述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%的含磷的多级孔 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，其中，所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛，表面 XPS 元素分析中， $n_1/n_2 \leq 0.08$ ，例如 $n_1/n_2 \leq 0.07$ ，进一步地，例如的 $n_1/n_2 \leq 0.06$ ，更进一步地，例如 n_1/n_2 为 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，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。

本发明提供的裂解催化剂(以下简记为催化剂)，其中所述的 Y 型分子筛例如包括 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。

在本发明的裂解催化剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的表面 XPS 元素分析中,所述的 $n1/n2 \leq 0.07$,例如 $n1/n2 \leq 0.06$,进一步地,例如的 $n1/n2$ 为 0.02-0.05。该表征参数表明分子筛中表面磷物种含量的减少,也说明表面磷物种向分子筛体相迁移的更多,即 $n1/n2$ 的数值说明的是磷物种在分子筛表面分散效果以及从 ZSM-5 分子筛表面向晶体内迁移的程度,数值越小说明表面磷物种含量的减少,磷物种分散好以及向内迁移的程度高,从而分子筛的水热稳定性更好

在本发明的裂解催化剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛, ^{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 ≥ 1 、例如比值 ≥ 8 ,进一步地,例如的比值 ≥ 12 ,更进一步地,例如比值为 14-25。 ^{27}Al MAS-NMR 中,化学位移为 $39 \pm 3\text{ppm}$ 共振信号表示的是与磷配位的骨架铝物种(磷稳定的骨架铝,即扭曲四配位骨架铝);化学位移为 $54\text{ppm} \pm 3\text{ppm}$ 共振信号表示的是四配位骨架铝物种。

在本发明的裂解催化剂中,含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛,经过 800°C 、100% 水蒸气条件、17h 水热老化后,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比重 $\geq 45\%$,优选范围 $\geq 50\%$ 、进一步地,例如范围 $\geq 60\%$ 、更进一步地,例如 60%-80%。说明本发明的含磷的多级孔 ZSM 分子筛在经过 800°C 、100% 水蒸气条件、17h 水热老化后具有较高的强酸中心保留度,从而具有较高的裂解活性。

在本发明的裂解催化剂中,所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛中磷的含量,当磷和铝均以摩尔计时,二者的比值为 0.01-2;例如,二者的比值为 0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的比值为 0.3-1.3。

在本发明的裂解催化剂中,粘土为本领域技术人员所熟知,所述第二粘土可以为选自高岭土、偏高岭土、硅藻土、海泡石、凹凸棒石、蒙脱石和累托石中至少一种,例如高岭土、偏高岭土、累托石中的一种。以催化剂的总重量为基准,本发明的催化剂优选含有 10-50 重量%的第二粘土,例如含有 12-28 重量%或 15-40 重量%的第二粘土。

本发明的裂解催化剂的一种具体实施方式中,以干基计,所述催化剂包括 5-35 重量%的磷铝无机粘合剂、1.5-20 重量%的 Y 型分子筛、10-45 重量%的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛、10-50 重量%的第二粘土和 5-28 重量%的其他无机粘结剂。

本发明还提供了所述的催化剂的一种制备方法,该方法包括:将 Y 型分子筛、含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和无机粘结剂进行混合打浆和喷雾干燥,并可选地进行焙烧处理,得到所述的裂解催化剂;其中,所述混合中加入或不加入第二粘土;以干基计,所述 Y 型分子筛、所述含磷的多级孔 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);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;其中所述的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛是将含磷化合物溶液与氢型多级孔 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;其中,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;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 $0-150^\circ\text{C}$ 的氢型多级孔 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、氢型多级孔 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。

在本发明的制备方法中,所述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛, $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$, 介孔(2nm-50nm)体积占总孔体积的比例大于 10%、通常为 10%-90%, 平均孔径为 2-20nm。硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比)范围 ≥ 10 , 通常在 10-200。

在本发明所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的制备步骤中,所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。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。

在本发明所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的制备步骤中,所述的接触是用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。例如接触可以是在 0-30°C 的常温区间下进行,例如,是在 40°C 以上的较高的温度区间,例如 50-150°C、进一步地,例如 70-130°C 下进行,以获得更好的效果,即磷物种分散更好,磷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。所述的基本相同的温度,是指含磷化合物的水溶液与氢型多级孔 ZSM-5 分子筛各自具有的温度之间的温度差在 $\pm 5^\circ\text{C}$;例如,含磷化合物的水溶液的温度为 80°C,氢型多级孔 ZSM-5 分子筛则需加热到 75-85°C。

在本发明所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的制备步骤中,所述的接触还可以是将含磷化合物、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合后在 0-150°C 下保持至少 0.1 小时。例如混合之后是在 0-30°C 的常温区间保持至少 0.1 小时,例如,为了可以获得更好的效果,即为了实现磷物种分散更好,磷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的目的,所述的混合之后,是在 40°C 以上的较高的温度区间保持 0.1 小时,例如 50-150°C 温度区间、进一步地,例如 70-130°C 温度区间。

在本发明所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的制备步骤中,当含磷化合物以磷计、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛以铝计时,二者的摩尔比值为 0.01-2;例如,二者的摩尔比值为 0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的摩尔比值为 0.3-1.3。所述的接触,水筛重量比为 0.5-1,例如接触时间为 0.5-40 小时。

在本发明所述含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛的制备步骤中,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。所述的气氛环境由外部施加压力和外部添加水而获得,优选表观压力为 0.1-0.8MPa、进一步地,例如表观压力为 0.3-0.6MPa,优选含 30-100%水蒸气,进一步地,例如含 60-100%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。所述的外部添加水的量,以满足所述的气氛环境含 1-100%水蒸气为准。所述的水热焙烧处理的步骤在 200-800°C,优选 300-500°C 下进行。

在本发明的裂解催化剂中,以所述催化剂的干基为基准,例如,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。所述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。

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。

所述的制备方法还可包括: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。

所述的制备方法还可包括采用以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。

本发明中所述磷铝无机粘结剂的一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,优选含有以 Al_2O_3 计 15-35 重量%的铝组分,以 P_2O_5 计 50-75 重量%的磷组分以及以干基重量计 8-35 重量%的第一粘土,且其 P/Al 重量比例例如 1.2-6.0,进一步地,例如 2.0-5.0, pH 值例如 2.0-3.0。本发明中所述磷铝无机粘结剂的另一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,所述的磷铝无机粘结剂包括以 Al_2O_3 计 20-40 重量%铝组分和以 P_2O_5 计 60-80 重量%的磷组分。

本发明提供的制备方法还可以包括:将所述焙烧处理所得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;其中所述焙烧的焙烧温度可以为 300-650°C,例如为 400-600°C 优选 450-550°C,焙烧时间可以为 0.5-12 小时;所述洗涤可以采用硫酸铵、硝酸铵、氯化铵中的一种,洗涤温度可以为 40-80°C;所述干燥处理的温度可以为 110-200°C 例如为 120-150°C,干燥时间可以为 0.5-18h 例如为 2-12h。

在本发明提供的制备方法的一种具体实施方式中,可以将无机粘结剂(例如拟薄水铝石、铝溶胶、硅溶胶、硅铝凝胶或其中两种或多种的混合物)与第二粘土(例如高岭土)以及水(例如脱氧离子水和/或去离子水)混合,配置成固含量为 10-50 重量%的浆液,搅拌均匀,用无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸将浆液 pH 调至 1-4,保持该 pH 值,于 20-80°C 下静置老化 0-2 小时后例如 0.3-2 小时后加入铝溶胶和/或硅溶胶,搅拌 0.5-1.5 小时形成胶体,然后加入分子筛,所述分子筛包括所述磷改性的 ZSM-5 分子筛和 Y 型分子筛,形成催化剂浆液,催化剂浆液固含量例如为 20-45 重量%,继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂进行焙烧例如在 350-650°C 或 400-600°C 优选 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时,再用硫酸铵洗涤(其中,洗涤温度可以在 40-70°C,硫酸铵:微球催化剂:水=0.2-0.8:1:5-15 重量比)至氧化钠含量小于 0.25 重量%,用水洗涤并过滤,之后干燥。

在本发明提供的制备方法的另一种具体实施方式中, 可以将 Y 型分子筛和含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合, 加或不加入第二粘土, 打浆, 喷雾干燥。

所述无机粘结剂包括所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂, 所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂的重量用量比可以为(3-40):(1-30), 例如(5-35):(5-28), 进一步例如(10-30):(5-25); 其中所述磷铝无机粘结剂可以为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂; 所述其他无机粘结剂可以包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

本发明的裂解催化剂的制备方法可以将含磷改性 ZSM-5 分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合, 打浆, 其加料的顺序没有特殊要求, 例如可以将磷铝无机粘结剂、其他无机粘结剂、分子筛、第二粘土混合(当不含第二粘土的时候则可以省略相关的加料步骤)打浆, 例如, 先将第二粘土、分子筛以及其他无机粘结剂混合打浆后再加入所述磷铝无机粘结剂, 这有利于改善催化剂的活性和选择性。

本发明的催化裂解催化剂的制备方法, 还包括将所述打浆得到的浆液喷雾干燥的步骤。喷雾干燥的方法为本领域技术人员熟知, 本公开没有特殊要求。

进一步地, 本发明的方法还可以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。

所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 χ -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂中的铝组分源自所述的氧化铝源。所述的第一粘土可以分为高铝土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石以及硅藻土中的一种或多种, 例如累托石。所述的浓磷酸其浓度可以为 60-98 重量%, 进一步地, 例如 75-90 重量%。磷酸的加料速度例如 0.01-0.10kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源, 进一步地, 例如 0.03-0.07kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源。

在上述实施方式中, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂由于粘土的引入, 不仅在制备过程中改善了物料之间的传质、传热, 避免了物料不均匀局部瞬间剧烈反应放热超稳引起的粘结剂固话, 得到的粘结剂的粘结性能与不引入粘土方法制备的磷铝粘结剂相当; 而且该方法引入粘土, 尤其是具有层状结构的累托石, 改善了催化剂的重油转化能力, 使得到的催化剂剂具有更佳的选择性。

本发明还提供采用上述方法制备得到的裂解催化剂。

本发明进一步提供一种烃油催化裂解的方法。用于催化裂解过程时, 一种具体实施方式为裂解催化剂可单独往裂解反应器里添加, 例如在催化裂解条件下, 使烃油与本发明所述的裂解催化剂接触反应; 用于催化裂解过程时的另一种具体实施方式为该催化剂可与其他催化裂解催化剂混合使用, 例如可以使烃油与含有本发明的裂解催化剂和其他催化裂解催化剂的催化混合物接触反应。本发明提供的催化剂占上述混合物总量可以不超过 30 重量%, 例如 1-25 重量%, 进一步地, 例如 3-15 重量%。

本发明所提供的裂解催化剂可以用于各种烃油催化裂解。所述烃油可以选自各种石油馏分,如原油、石脑油、催化汽油、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多种。所述烃油可以含有镍、钒等重金属杂质及硫、氮杂质,如烃油中硫的含量可高达3.0重量%,氮的含量可高达2.0重量%,钒、镍等金属杂质的含量可高达3000ppm。催化裂解条件可以为本领域常规的,例如包括:反应温度 500-800°C 例如 550-680°C。

基于微孔分子筛的裂解助剂以及制备方法和应用

本发明提供了一种催化裂解助剂,以所述催化裂解助剂的干基重量为基准,所述催化裂解助剂含有以干基重量计 5-75 重量%的磷改性 ZSM-5 分子筛;其中,所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, ^{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 ≥ 1 。

在本发明的催化裂解助剂中,所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, ^{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 ≥ 1 ,优选 ≥ 5 ,进一步地,例如 ≥ 10 ,更进一步地,例如比值为 12-25。

在本发明的催化裂解助剂中,所述的磷改性 ZSM-5 分子筛,表面 XPS 元素分析中, $n_1/n_2 \leq 0.1$, 其中, n_1 表示磷的摩尔数, n_2 表示硅和铝的总摩尔数,例如, $n_1/n_2 \leq 0.09$, 进一步地,例如的, $n_1/n_2 \leq 0.08$, 更进一步地,例如, n_1/n_2 为 0.04-0.07; 该表征参数表明分子筛中表面磷物种含量的减少,也说明表面磷物种向分子筛体相迁移的更多,即 n_1/n_2 的数值说明的是磷物种在分子筛表面分散效果以及从 ZSM-5 分子筛表面向晶体内迁移的程度,数值越小说明表面磷物种含量的减少,磷物种分散好以及向内迁移的程度高,从而分子筛的水热稳定性更好。

在本发明的催化裂解助剂中,所述的磷改性 ZSM-5 分子筛,经过 800°C、100%水蒸气条件 17h 的水热老化后,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 $\geq 40\%$,这说明经过 800°C、100%水蒸气条件 17h 水热老化后具有较高的强酸中心保留度,从而该分子筛具有较高的裂解活性。例如该比重 $\geq 42\%$,进一步地,例如的该比重 $\geq 45\%$,更进一步地,例如该比重为 48%-85%。

在本发明的催化裂解助剂中,所述的磷改性 ZSM-5 分子筛中磷的含量,当磷和铝均以摩尔计时,二者的比值为 0.01-2;例如,二者的比值为 0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的比值为 0.2-1.5。

在本发明的催化裂解助剂中,以所述催化裂解助剂的干基为基准,所述催化裂解助剂除了含有 5-75 重量%、优选 8-60 重量%的磷改性 ZSM-5 分子筛外,还可以含有 1-40 重量%的粘结剂和 0-65 重量%的第二粘土。所述粘结剂可以是本领域技术人员所熟知的惯用于助剂或催化剂粘结剂组分的无机氧化物粘结剂、例如拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的一种或多种,优选拟薄水铝石和铝溶胶中的至少一种。例如,所述粘结剂含有磷铝无机粘结剂,即磷铝无机粘结剂或者磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂的混合。

所述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 45-80 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%。

所述磷铝无机粘结剂的一种具体实施方式，以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准，所述的磷铝无机粘结剂可以包括以 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重量计 0-40 重量%的第一粘土，且其 P/Al 重量比为 1.0-6.0，pH 值为 1-3.5，固含量为 15-60 重量%；例如包括以 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重量计 1-40 重量%的第一粘土；优选含有以 Al_2O_3 计 15-35 重量%的铝组分，以 P_2O_5 计 50-75 重量%的磷组分以及以干基重量计 8-35 重量%的第一粘土，且其 P/Al 重量比例如 1.2-6.0、进一步地，例如 2.0-5.0，pH 值例如 2.0-3.0。

所述磷铝无机粘结剂的另一种具体实施方式，以所述磷铝无机粘结剂的干基为基准，所述的磷铝无机粘结剂包括以 Al_2O_3 计 20-40 重量%铝组分和以 P_2O_5 计 60-80 重量%的磷组分。所述第一粘土可以为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土的至少一种。

在本发明的催化裂解助剂中，以所述催化裂解助剂的干基计，还含有 0-65 重量%、优选 5 重量%-55 重量%的第二粘土。所述的第二粘土也是本领域技术人员所熟知的，例如为选自高岭土、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。

在本发明的催化裂解助剂的一种具体实施方式中，以所述催化裂解助剂的干基为基准，包括 20-60 重量%的磷改性 ZSM-5 分子筛、5-35 重量%的粘结剂和 5-55 重量%的第二粘土。

本发明还提供了所述的催化裂解助剂的一种制备方法，该方法包括，将磷改性 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催化裂解助剂，其特征在于，其中所述的磷改性 ZSM-5 分子筛是将含磷化合物溶液与 HZSM-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得到的；所述的接触是采用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的 HZSM-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、HZSM-5 分子筛和水混合打浆后在 0-150°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。

所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤促进了表面磷物种向 ZSM-5 分子筛体相的迁移；使得磷与骨架铝配位充分，骨架铝得到充分保护，分子筛具有优异的水热稳定性。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中，所述的 HZSM-5 分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛经铵交换降钠至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 后得到，硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比，下同)范围 ≥ 10 ，通常在 10-200。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中，所述的含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。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。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中，所述的接触的第一种方式是用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的 HZSM-5 分子筛在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。例如接触可以是在 0-30°C 的常温区间

下进行,例如,是在40°C以上的较高的温度区间,例如50-150°C、进一步地,例如70-130°C下进行,以获得更好的效果,即磷物种分散更好,磷更容易迁移至HZSM-5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,最终对分子筛的水热稳定性的提高作出贡献。所述的基本相同的温度,是指含磷化合物的水溶液与HZSM-5分子筛各自具有的温度之间的温度差在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。例如,含磷化合物的水溶液的温度为80°C, HZSM-5分子筛则需加热到75-85°C。

在所述磷改性ZSM-5分子筛采用的制备步骤中,所述的接触的第二种方式是将含磷化合物、HZSM-5分子筛和水混合后在0-150°C下保持至少0.1小时。例如混合之后是在0-30°C的常温区间保持至少0.1小时,例如,为了可以获得更好的效果,即为了实现磷物种分散更好,磷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的目的,所述的含磷化合物、HZSM-5分子筛和水混合之后,是在40°C以上的较高的温度区间保持0.1小时,例如50-150°C温度区间、进一步地,例如70-130°C温度区间。

在所述磷改性ZSM-5分子筛采用的制备步骤中,当含磷化合物以磷计、HZSM-5分子筛以铝计时,二者的摩尔比值为0.01-2;例如,二者的摩尔比值为0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的摩尔比值为0.2-1.5。所述的接触,水筛重量比为0.5-1,例如接触时间为0.5-40小时。

在所述磷改性ZSM-5分子筛采用的制备步骤中,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0.1-0.8MPa、进一步地,例如表观压力为0.3-0.6MPa,优选含30-100%水蒸气,进一步地,例如含60-100%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。所述的外部添加水,水量以满足所述的气氛环境含1-100%水蒸气为准。所述的水热焙烧处理的步骤在200-800°C、优选300-500°C、进一步地,例如在350-450°C下进行。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中,所述粘结剂含有磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂,以干基计,所述磷改性ZSM-5分子筛、所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂的重量用量比可以为(10-75):(3-39):(1-30),例如(10-75):(8-35):(5-25);其中所述磷铝无机粘结剂可以为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;所述其他无机粘结剂可以包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。制备方法可以是将磷改性ZSM-5分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合,打浆,其加料的顺序没有特殊要求,例如可以将磷铝无机粘结剂、其他无机粘结剂、磷改性ZSM-5分子筛、第二粘土混合(当不含第二粘土的时候则可以省略相关的加料步骤)打浆,例如,先将第二粘土、磷改性ZSM-5分子筛以及其他无机粘结剂混合打浆后再加入所述磷铝无机粘结剂,这有利于改善助剂的活性和选择性。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中,还包括将所述打浆得到的浆液喷雾干燥的步骤。喷雾干燥的方法为本领域技术人员熟知,本发明没有特殊要求。可选地,该制备方法还可包括: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可以为300-650°C,例如为400-600°C、优选450-550°C,焙烧时间可以为0.5-8小时;所述洗涤可以采用硫酸铵、氯化铵、硝酸铵中的一种,洗涤温度可以为40-70°C;

所述干燥处理的温度可以为 100-200°C, 例如为 100-150°C, 干燥时间可以为 0.5-24h, 例如为 1-12h。

所述的催化裂解助剂的制备方法的一种具体实施方式: 将粘结剂与第二粘土以及水(例如脱阳离子水和/或去离子水)混合, 配制成固含量为 10-50 重量%的浆液, 搅拌均匀, 用无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸将浆液 pH 调至 1-4, 保持该 pH 值, 于 20-80°C 下静置老化 0-2 小时(例如 0.3-2 小时)后加入铝溶胶和/或硅溶胶等无机粘结剂, 搅拌 0.5-1.5 小时形成胶体, 然后加入分子筛, 所述分子筛包括所述磷改性 ZSM-5 分子筛, 形成助剂浆液, 助剂浆液固含量例如为 20-45 重量%, 继续搅拌后喷雾干燥制成微球助剂。然后将微球助剂进行第一焙烧, 例如在 350-650°C 或 400-600°C 优选 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时, 再用硫酸铵洗涤(其中, 洗涤温度可以在 40-70°C, 硫酸铵: 微球助剂: 水 = 0.2-0.8: 1.5-15(重量比)至氧化钠含量小于 0.25 重量%, 用水洗涤并过滤, 之后干燥。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂还可以包括采用如下步骤制备: 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。所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 α -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂中的铝组分源自所述的氧化铝源。所述的第一粘土可以分为高铝土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石以及硅藻土中的一种或多种, 例如累托石。所述的浓磷酸其浓度可以为 60-98 重量%, 进一步地, 例如 75-90 重量%。磷酸的加料速度例如 0.01-0.10kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源, 进一步地, 例如 0.03-0.07kg 磷酸/分钟/kg 氧化铝源。

在上述实施方式中, 所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂由于粘土的引入, 不仅在制备过程中改善了物料之间的传质、传热, 避免了物料不均匀局部瞬间剧烈反应放热超稳引起的粘结剂固化, 得到的粘结剂的粘结性能与不引入粘土方法制备的磷铝粘结剂相当; 而且该方法引入粘土, 尤其是具有层状结构的累托石, 改善了催化剂组合物的重油转化能力, 使得到的助剂具有更佳的选择性。

本发明进一步提供了所述催化裂解助剂的应用, 即一种烃油催化裂解的方法, 该方法包括: 在催化裂解条件下, 使烃油与本发明所述的催化裂解助剂接触反应。

本发明的烃油催化裂解的方法包括: 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%。

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。

基于微孔分子筛的裂解催化剂以及制备方法和应用

本发明还提供了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%的磷改性 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, 其中, 所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, 27AlMAS-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 ≥ 1 , 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。

本发明提供的催化裂解催化剂(以下简记为催化剂), 其中所述的 Y 型分子筛例如包括 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。

在本发明的催化剂中, 所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, 27AlMAS-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 ≥ 1 , 优选 ≥ 5 , 进一步地, 例如 ≥ 10 , 更进一步地, 例如比值为 12-25。

在本发明的催化剂中, 所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, 表面 XPS 元素分析中, $n1/n2\leq 0.1$, 其中, $n1$ 表示磷的摩尔数, $n2$ 表示硅和铝的总摩尔数, 例如, $n1/n2\leq 0.09$, 进一步地, 例如的, $n1/n2\leq 0.08$, 更进一步地, 例如, $n1/n2$ 为 0.04-0.07; 该表征参数表明分子筛中表面磷物种含量的减少, 也说明表面磷物种向分子筛体相迁移的更多, 即 $n1/n2$ 的数值说明的是磷物种在分子筛表面分散效果以及从 ZSM-5 分子筛表面向晶体内迁移的程度, 数值越小说明表面磷物种含量的减少, 磷物种分散好以及向内迁移的程度高, 从而分子筛的水热稳定性更好。

在本发明的催化剂中, 所述的磷改性 ZSM-5 分子筛, 经过 800°C、100%水蒸气条件 17h 的水热老化后, 其 NH₃-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 $\geq 40\%$, 这说明经过 800°C、100%水蒸气条件 17h 水热老化后具有较高的强酸中心保留度, 从而该分子筛具有较高的裂解活性。例如该比重 $\geq 42\%$, 进一步地, 例如的该比重 $\geq 45\%$, 更进一步地, 例如该比重为 48%-85%。

在本发明的催化剂中, 所述的磷改性 ZSM-5 分子筛中磷的含量, 当磷和铝均以摩尔计时, 二者的比值为 0.01-2; 例如, 二者的比值为 0.1-1.5; 进一步地, 例如的, 二者的比值为 0.2-1.5。

在本发明的催化裂解催化剂中, 粘土为本领域技术人员所熟知, 所述第二粘土可以为选自高岭土、偏高岭土、硅藻土、海泡石、凹凸棒石、蒙脱石和累托石中至少一种, 例如高岭土、偏高岭土、累托石中的一种。以催化剂的总重量为基准, 本发明的催化剂优选含有 10-50 重量%的第二粘土, 例如含有 12-28 重量%或 15-40 重量%的第二粘土。

在本发明的催化剂的一种具体实施方式中, 以干基计, 所述催化剂包括 5-35 重量%的磷铝无机粘合剂、1.5-20 重量%的 Y 型分子筛、10-45 重量%的磷改性 ZSM-5 分子筛、10-50 重量%的第二粘土和 5-28 重量%的其他无机粘结剂。

本发明还提供了所述的催化剂的一种制备方法, 该方法包括: 将 Y 型分子筛、磷改性 ZSM-5 分子筛和无机粘结剂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, 所述混合中加入或不加入第二粘土; 以干基计, 所述 Y 型分子筛、所述磷改性 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); 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; 其中所述的磷改性 ZSM-5 分子筛是采用下述步骤制备的: 将含磷化合物溶液与 HZSM-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得到的;所述的接触是采用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的 HZSM-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、HZSM-5 分子筛和水混合打浆后在 0-150°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。

所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤促进了表面磷物种向 ZSM-5 分子筛体相的迁移;使得磷与骨架铝配位充分,骨架铝得到充分保护,分子筛具有优异的水热稳定性。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的 HZSM-5 分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛经铵交换降钠至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 后得到,硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比,下同)范围 ≥ 10 ,通常在 10-200。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,含磷化合物选自有机磷化物和/或无机磷化物。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。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的接触的第一种方式是用浸渍法使温度为 0-150°C 的含磷化合物的水溶液与 0-150°C 的 HZSM-5 分子筛在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。例如接触可以是在 0-30°C 的常温区间下进行,例如,是在 40°C 以上的较高的温度区间,例如 50-150°C、进一步地,例如 70-130°C 下进行,以获得更好的效果,即磷物种分散更好,磷更容易迁移至 HZSM-5 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,最终对分子筛的水热稳定性的提高作出贡献。所述的基本相同的温度,是指含磷化合物的水溶液与 HZSM-5 分子筛各自具有的温度之间的温度差在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。例如,含磷化合物的水溶液的温度为 80°C, HZSM-5 分子筛则需加热到 75-85°C。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,所述的接触的第二种方式是将含磷化合物、HZSM-5 分子筛和水混合后在 0-150°C 下保持至少 0.1 小时。例如混合之后是在 0-30°C 的常温区间保持至少 0.1 小时,例如,为了可以获得更好的效果,即为了实现磷物种分散更好,磷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的目的,所述的含磷化合物、HZSM-5 分子筛和水混合之后,是在 40°C 以上的较高的温度区间保持 0.1 小时,例如 50-150°C 温度区间、进一步地,例如 70-130°C 温度区间。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,当含磷化合物以磷计、HZSM-5 分子筛以铝计时,二者的摩尔比值为 0.01-2;例如,二者的摩尔比值为 0.1-1.5;进一步地,例如的,二者的摩尔比值为 0.2-1.5。所述的接触,水筛重量比为 0.5-1,例如接触时间为 0.5-40 小时。

在所述磷改性 ZSM-5 分子筛采用的制备步骤中,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 0.1-0.8MPa、进一步地,例如表观压力为 0.3-0.6MPa,优选含 30-100%水蒸气,进一步地,例如含 60-100%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。所述的外部添加

水的量,以满足所述的气氛环境含 1-100%水蒸气为准。所述的水热焙烧处理的步骤在 200-800°C、优选 300-500°C 下进行。

在本发明的催化剂中,以所述催化剂的干基为基准,例如,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。所述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。

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。

所述的催化裂解催化剂的制备方法还包括: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。

所述的催化裂解催化剂的制备方法还可包括采用以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。

本发明中所述磷铝无机粘结剂的一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,优选含有以 Al_2O_3 计 15-35 重量%的铝组分,以 P_2O_5 计 50-75 重量%的磷组分以及以干基重量计 8-35 重量%的第一粘土,且其 P/Al 重量比例如 1.2-6.0,进一步地,例如 2.0-5.0, pH 值例如 2.0-3.0。本发明中所述磷铝无机粘结剂的另一种具体实施方式,以所述磷铝无机粘结剂的干基重量为基准,所述的磷铝无机粘结剂包括以 Al_2O_3 计 20-40 重量%铝组分和以 P_2O_5 计 60-80 重量%的磷组分。

所述的催化裂解催化剂的制备方法还可以包括:将所述焙烧处理所得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;其中所述焙烧的焙烧温度可以为 300-650°C,例如为 400-600°C 优选 450-550°C,焙烧时间可以为 0.5-12 小时;所述洗涤可以采用硫酸铵、硝酸铵、氯化铵中的一种,洗涤温度可以为 40-80°C;所述干燥处理的温度可以为 110-200°C 例如为 120-150°C,干燥时间可以为 0.5-18h 例如为 2-12h。

在本发明提供的制备方法的一种具体实施方式中,可以将无机粘结剂(例如拟薄水铝石、铝溶胶、硅溶胶、硅铝凝胶或其中两种或多种的混合物)与第二粘

土(例如高岭土)以及水(例如脱氧离子水和/或去离子水)混合,配置成固含量为10-50重量%的浆液,搅拌均匀,用无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸将浆液pH调至1-4,保持该pH值,于20-80°C下静置老化0-2小时后例如0.3-2小时后加入铝溶胶和/或硅溶胶,搅拌0.5-1.5小时形成胶体,然后加入分子筛,所述分子筛包括所述磷改性的ZSM-5分子筛和Y型分子筛,形成催化剂浆液,催化剂浆液固含量例如为20-45重量,继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂进行焙烧例如在350-650°C或400-600°C优选450-550°C焙烧0.5-6小时或0.5-2小时,再用硫酸铵洗涤(其中,洗涤温度可以在40-70°C,硫酸铵:微球催化剂:水=0.2-0.8:1:5-15重量比)至氧化钠含量小于0.25重量%,用水洗涤并过滤,之后干燥。

在本发明提供的制备方法的另一种具体实施方式中,可以将Y型分子筛和磷改性ZSM-5分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合,加或不加入第二粘土,打浆,喷雾干燥。

所述无机粘结剂包括所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂,所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机粘结剂的重量用量比可以为(3-40):(1-30),例如(5-35):(5-28),进一步例如(10-30):(5-25);其中所述磷铝无机粘结剂可以为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;所述其他无机粘结剂可以包括拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中,可以将含磷改性ZSM-5分子筛、磷铝无机粘结剂和其他无机粘结剂混合,打浆,其加料的顺序没有特殊要求,例如可以将磷铝无机粘结剂、其他无机粘结剂、分子筛、第二粘土混合(当不含第二粘土的时候则可以省略相关的加料步骤)打浆,例如,先将第二粘土、分子筛以及其他无机粘结剂混合打浆后再加入所述磷铝无机粘结剂,这有利于改善催化剂的活性和选择性。

本发明的催化裂解催化剂的制备方法还可包括将所述打浆得到的浆液喷雾干燥的步骤。喷雾干燥的方法为本领域技术人员熟知,本公开没有特殊要求。

本发明的方法还可以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。所述氧化铝源可以为选自 ρ -氧化铝、 χ -氧化铝、 η -氧化铝、 γ -氧化铝、 κ -氧化铝、 σ -氧化铝、 θ -氧化铝、三水铝石、拜耳石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种,所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂中的铝组分源自所述的氧化铝源。所述的第一粘土可以分为高铝土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石以及硅藻土中的一种或多种,例如累托石。所述的浓磷酸其浓度可以为60-98重量%,进一步地,例如75-90重量%。磷酸的加料速度例如0.01-0.10kg磷酸/分钟/kg氧化铝源,进一步地,例如0.03-0.07kg磷酸/分钟/kg氧化铝源。

在上述实施方式中,所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂由于粘土的引入,不仅在制备过程中改善了物料之间的传质、传热,避免了物料不均匀局部瞬间剧烈反应放热超稳引起的粘结剂固话,得到的粘结剂的粘结性能与不引入粘土方法

制备的磷铝粘结剂相当；而且该方法引入粘土，尤其是具有层状结构的累托石，改善了催化剂的重油转化能力，使得到的催化剂剂具有更佳的选择性。

本发明还提供采用上述方法制备得到的催化裂解催化剂。

本发明进一步提供一种烃油催化裂解的方法。用于催化裂解过程时，一种具体实施方式，催化裂解催化剂可单独往催化裂解反应器里添加，例如在催化裂解条件下，使烃油与本发明所述的催化裂解催化剂接触反应；用于催化裂解过程时的另一种具体实施方式，该催化剂可与催化裂解催化剂混合使用，例如可以使烃油与含有本发明的催化裂解催化剂和其他催化裂解催化剂的催化混合物接触反应。本发明提供的催化剂占上述混合物总量可以不超过 30 重量%，例如 1-25 重量%，进一步地，例如 3-15 重量%，本发明所提供的催化裂解催化剂可以用于各种烃油催化裂解。所述烃油可以选自各种石油馏分，如原油、石脑油、催化汽油、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多种。所述烃油可以含有镍、钒等重金属杂质及硫、氮杂质，如烃油中硫的含量可高达 3.0 重量%，氮的含量可高达 2.0 重量%，钒、镍等金属杂质的含量可高达 3000ppm。

在本发明的烃油催化裂解方法中，催化裂解条件可以为本领域常规的，例如包括：反应温度 500-800°C 例如 550-680°C。所用的烃油可以选自原油、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。

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。

X 射线衍射(XRD)谱图在日本理学 TTR-3 粉末 X 射线衍射仪上测定。仪器参数：铜靶(管电压 40kV，管电流 250mA)，闪烁计数器，步宽 0.02°，扫描速率 0.4(°)/min。采用 CN1056818C 中实施例 1 的方法合成的 ZSM-5 分子筛为标样，将其结晶度定为 100%。相对结晶度是以所得产物和标样的 X 射线衍射谱图的 2θ 在 22.5-25.0°之间的五个特征衍射峰的峰面积之和的比值以百分数来表示。

²⁷AlMAS-NMR 谱图分析是在 Bruker AVANCE III 600WB 型光谱仪进行测定。仪器参数：转子直径 4mm，共振频谱为 156.4MHz，脉宽 0.4μs(对应 15°扳倒角)，魔角旋转转速为 12kHz，延迟时间为 1s。²⁷AlMAS-NMR 谱图特征，54±3ppm 处的特征峰 1 归属于四配位骨架铝，39±3ppm 处的特征峰 2 归属于磷稳定的骨架铝(扭曲四配位骨架铝)。各峰面积利用高斯-洛伦兹函数由特征峰进行分峰拟合后采用积分法计算。

X 射线光电子能谱(XPS)用于对分子筛表面进行分析，考察磷化合物迁移状况，使用 ThermoFisher-VG 公司的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪。仪器参数：激发源为单色化的功率 150W 的 AlKαX 射线，荷电位移用来自污染碳的 C1s 峰(284.8eV)校正。采用 XPS Peak Advantage 4.15 软件进行扣除 Shirley 线型的背底后通过积分求得各峰参数。

程序升温脱附分析(NH₃-TPD)表征采用 Micromeritics 公司的 AutoChen II 程序升温吸附仪。称取样品 0.1-0.2g，放入石英吸附管，通入载气(高纯 He。流速 50mL/min)，以 20°C/min 的速率升至 600°C，恒温 2h，脱除样品上吸附的水和空气；以 20°C/min 的速率降至 100°C，恒温 30min；将载气切换为 NH₃-He 混合气，恒温 30min，使样品吸附氨达到饱和；将 NH₃-He 混合气切换成高纯 He 载气，吹扫 1h，以脱附物力吸附氨；然后以 10°C/min 的速率升温至 600°C，得到程序

升温脱附曲线。脱附的氨用热导池进行检测。将程序升温脱附曲线转化为 NH_3 脱附速率-温度曲线后，通过对峰型的解谱，得到酸中心密度数据。

氮气吸附脱附曲线在 Micromeritics 公司 ASAP2420 吸附仪测量的。样品分别在 100°C 和 300°C 下真空脱气 0.5h 和 6h，于 77.4K 温度下进行 N_2 吸附脱附测试，测试净化样品在不同比压条件下对氮气的吸附量和脱附量，获得 N_2 吸附-脱附等温曲线。利用 BET 公式计算 BET 比表面积，t-plot 计算微孔面积，采用 BJH 计算孔径分布。

采用微反装置评价本发明的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。将制得的催化裂解助剂样品在固定床老化装置上进行 800°C、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°C，再生温度 620°C，剂油比 3.2。微反活性采用 ASTM D5154-2010 标准方法进行测定。

本发明所述的 RIPP 标准方法具体可参见《石油化工分析方法》，杨翠定等编，1990 年版。

实施例中所用的部分原料性质如下：

拟薄水铝石为山东铝业公司生产工业产品，固含量 60 重量%；

铝溶胶为中石化催化剂齐鲁分公司生产的工业产品， Al_2O_3 含量为 21.5 重量%；

硅溶胶为中石化催化剂齐鲁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%；

高岭土为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%；

累托石为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 成品分子筛为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%。

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。

实施例 1A

实施例 1A 可以说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

18.5g 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 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛(中国石化催化剂公司齐鲁分公司提供，相对结晶度为 88.6%，氧化硅/氧化铝摩尔比为 20.8， Na_2O 含量为 0.017 重%，比表面积为 373 m^2/g ，总孔体积为 0.256 ml/g ，介孔体积 0.119 ml/g ，平均孔径为 5.8nm，下同)，采用浸渍法，在 20°C 浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后，外部施加

压力并添加水, 在 450°C、0.4MPa、60%水蒸气气氛下处理 0.5h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-1A。

实施例 1B

实施例 1B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 1A 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将磷酸氢二铵、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 100°C 下保持 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-1B。

对比例 1A

对比例 1A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 1A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 3h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-1A。

对比例 1B

对比例 1B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。同实施例 1A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-1B。

PZ-1A、PZ-1B、DZ-1A、DZ-1B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-1A、PZ-1B、DZ-1A、DZ-1B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-1A、PZ-1B、DZ-1A 的 27AlMAS-NMR 谱图分别见图 1、图 3、图 4, DZ-1B 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 4 的特征, 图中不同处理条件对磷与骨架铝配位程度影响较大, 化学位移在 54ppm 处归属于四配位骨架铝, 而归属于磷稳定的磷与铝结合的四配位骨架铝为 39ppm 处的特征峰。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

PZ-1A、DZ-1A 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 NH₃-TPD 谱图分别见图 2 和图 5, PZ-1B 和 DZ-1B 的 NH₃-TPD 谱图特征分别同图 2 和图 5; 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 2A

实施例 2A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

18.5g 磷酸氢二铵溶于 120g 去离子水中, 搅拌 0.5h, 得到含磷的水溶液, 再加入 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛, 采用浸渍法, 在 20°C 浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后, 外部施加压力并添加水, 在 600°C、0.4MPa、50%水蒸气气氛下处理 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-2A。

实施例 2B

实施例 2B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 2A 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将磷酸氢二铵、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 70°C 下保持 2 小时。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-2B。

对比例 2A

对比例 2A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 2A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-2A。

对比例 2B

对比例 2B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 2A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-2B。

PZ-2A、PZ-2B、DZ-2A、DZ-2B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-2A、PZ-2B、DZ-2A、DZ-2B 经 800°C、100% 水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-2A、PZ-2B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-2A、DZ-2B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100% 水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-2A、PZ-2B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 2, DZ-2A、DZ-2B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 3A

实施例 3A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 11.8g 磷酸, 在常温下溶于 60g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液, 加入 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中, 采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 4 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 在 430°C、0.4MPa、100% 水蒸气气氛下处理 2h, 得到的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-3A。

实施例 3B

实施例 3B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 3A 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将 80°C 的含磷的水溶液与加热到 80°C 的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛混合接触 4 小时。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-3B。

对比例 3A

对比例 3A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 3A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-3A。

对比例 3B

对比例 3B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 3A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-3B。

PZ-3A、PZ-3B、DZ-3A、DZ-3B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-3A、PZ-3B、DZ-3A、DZ-3B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-3A、PZ-3B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-3A、DZ-3B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-3A、PZ-3B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 3, DZ-3A、DZ-3B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

PZ-3A、PZ-3B、DZ-3A、DZ-3B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 NH₃-TPD 谱图中, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 4A

实施例 4A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 9.3g 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 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中, 采用浸渍法, 在 20°C 浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 在 350°C、0.2MPa、100%水蒸气气氛下处理 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-4A。

实施例 4B

实施例 4B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 4A 的物料和配比, 区别在于将磷酸氢二铵、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温到 70°C 下保持 2 小时。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-4B。

对比例 4A

对比例 4A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 1A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-4A。

对比例 4B

对比例 4B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 1A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-4B。

PZ-4A、PZ-4B、DZ-4A、DZ-4B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-4A、PZ-4B、DZ-4A、DZ-4B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-4A、PZ-4B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-4A、DZ-4B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-4A、PZ-4B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 2, DZ-4A、DZ-4B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 5A

实施例 5A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 9.7g 磷酸三甲酯在 90°C 下溶于 80g 去离子水中, 搅拌 1h, 得到含磷的水溶液, 加入 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中, 采用浸渍法改性, 在 20°C 下浸渍 8 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后, 在 500°C、0.6MPa、40%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-5A。

实施例 5B

实施例 5B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 5A 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将磷酸三甲酯、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 120°C 下保持 8 小时。得到的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-5B。

对比例 5A

对比例 5A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 5A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-5A。

对比例 5B

对比例 5B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 5A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-5B。

PZ-5A、PZ-5B、DZ-5A、DZ-5B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-5A、PZ-5B、DZ-5A、DZ-5B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-5A、PZ-5B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-5A、DZ-5B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-5A、PZ-5B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 2, DZ-5A、DZ-5B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 6A

实施例 6A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 13.2g 磷酸硼在 100°C 下溶于 100g 去离子水中, 搅拌 3h, 得到含磷的水溶液, 加入 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中, 采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 在 350°C、0.4MPa、60%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-6A。

实施例 6B

实施例 6B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 6A 的物料和配比, 区别在于将磷酸硼、氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后升温至 150°C 保持 2 小时。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-6B。

对比例 6A

对比例 6A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 6A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-6A。

对比例 6B

对比例 6B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 6A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-6B。

PZ-6A、PZ-6B、DZ-6A、DZ-6B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-6A、PZ-6B、DZ-6A、DZ-6B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-6A、PZ-6B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-6A、DZ-6B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-6A、PZ-6B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 2, DZ-6A、DZ-6B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

实施例 7A

实施例 7A 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 7A 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 7A 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 16.3g 三苯基磷溶于 80g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液, 加入 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛中, 采用浸渍法改性, 在 20°C 下浸渍 4 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 在 600°C、1.0MPa、50%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-7A。

实施例 7B

实施例 7B 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 7B 还可以说明本发明的裂解助剂中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 7B 还可以说明本发明裂解催化剂中采用的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

同实施例 7A 的物料和配比, 区别在于将 80°C 的含磷的水溶液与加热到 80°C 的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛混合接触 4 小时。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-7B。

对比例 7A

对比例 7A 说明现有工业常规的方法和得到的含磷的多级孔 ZSM-5 对比样品。

同实施例 7A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-7A。

对比例 7B

对比例 7B 说明以常压水热焙烧得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 7A, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到含磷的 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-7B。

PZ-7A、PZ-7B、DZ-7A、DZ-7B 表面 XPS 元素分析数据见表 1。

PZ-7A、PZ-7B、DZ-7A、DZ-7B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度及 BET 孔参数见表 2。

PZ-7A、PZ-7B 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 1、图 3 的特征。DZ-7A、DZ-7B 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 4 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 3。

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理的 PZ-7A、PZ-7B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 2, DZ-7A、DZ-7B 的 NH₃-TPD 谱图特征同图 5, 脱附温度在 200°C 以上强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重数据见表 4。

微反评价

微反评价条件: 分子筛装量 2g, 原料油为正十四烷, 进油量为 1.56g, 反应温度为 550°C, 再生温度为 600°C(下同)。

PZ-1A、PZ-1B、DZ-1A、DZ-1B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 进行正十四烷裂解评价。评价数据见表 5。

PZ-2A、PZ-2B、DZ-2A、DZ-2B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 进行正十四烷裂解评价, 评价数据见表 5。

PZ-3A、PZ-3B、DZ-3A、DZ-3B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 进行正十四烷裂解评价, 评价数据见表 5。

PZ-4A、PZ-4B、DZ-4A、DZ-4B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 进行正十四烷裂解评价, 评价数据见表 5。

PZ-5A、PZ-5B、DZ-5A、DZ-5B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 进行正十四烷裂解评价, 评价数据见表 5。

PZ-6A、PZ-6B、DZ-6A、DZ-6B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后，进行正十四烷烃裂解评价，评价数据见表 5。

PZ-7A、PZ-7B、DZ-7A、DZ-7B 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后，进行正十四烷烃裂解评价，评价数据见表 5。

表 1

样品名称	元素摩尔组成			n1/n2	样品名称	元素摩尔组成			n1/n2
	Si	Al	P			Si	Al	P	
DZ-1A	21.05	1.92	3.35	0.15	PZ-1A	20.68	1.76	1.75	0.08
DZ-1B	20.81	1.87	3.12	0.14	PZ-1B	20.94	1.72	1.64	0.07
DZ-2A	20.25	1.61	3.27	0.15	PZ-2A	20.35	1.69	1.64	0.07
DZ-2B	20.14	1.57	2.89	0.13	PZ-2B	20.42	1.73	1.56	0.06
DZ-3A	21.02	1.72	3.03	0.13	PZ-3A	20.54	1.84	1.35	0.06
DZ-3B	20.15	1.81	2.72	0.12	PZ-3B	20.72	1.93	1.23	0.05
DZ-4A	20.35	1.64	2.25	0.1	PZ-4A	20.61	1.78	0.98	0.04
DZ-4B	20.56	1.71	2.21	0.1	PZ-4B	20.86	1.81	0.51	0.02
DZ-5A	21.24	1.74	2.29	0.1	PZ-5A	20.85	1.8	1.16	0.05
DZ-5B	20.65	1.78	2.15	0.1	PZ-5B	21.04	1.84	0.91	0.04
DZ-6A	20.65	1.74	2.54	0.11	PZ-6A	20.92	1.82	1.25	0.05
DZ-6B	20.86	1.79	2.25	0.1	PZ-6B	21.01	1.78	0.87	0.04
DZ-7A	20.65	1.74	2.35	0.1	PZ-7A	21.02	1.87	1.69	0.07
DZ-7B	20.67	1.72	2.21	0.1	PZ-7B	20.78	1.75	1.02	0.05

表 2

样品	工艺	结晶度%	结晶保留度	S _{BET}	S _M	S _Z	V _{pore}	V _{micro}	V _{meso}
ZSM-5	/	88.6	/	373	75	298	0.256	0.137	0.119
PZ-1A	老化前	82.3	77%	342	57	285	0.231	0.131	0.1
PZ-1A	老化后	63.3	77%	287	35	252	0.203	0.129	0.074
DZ-1A	老化前	69.5	72%	281	25	256	0.224	0.134	0.09
DZ-1A	老化后	50.1	72%	256	65	191	0.237	0.132	0.105
PZ-1B	老化前	87.3	78%	359	72	287	0.245	0.133	0.112
PZ-1B	老化后	67.8	78%	296	27	269	0.21	0.135	0.075
DZ-1B	老化前	70.3	76%	289	28	261	0.23	0.137	0.093
DZ-1B	老化后	53.7	76%	272	69	203	0.243	0.135	0.108
PZ-2A	老化前	75.2	80%	336	52	283	0.224	0.13	0.094
PZ-2A	老化后	60.1	80%	292	40	252	0.207	0.127	0.08
DZ-2A	老化前	67.4	71%	270	32	238	0.226	0.132	0.084
DZ-2A	老化后	47.8	71%	251	60	191	0.212	0.121	0.091
PZ-2B	老化前	81.7	83%	351	68	283	0.242	0.134	0.108
PZ-2B	老化后	67.9	83%	305	34	271	0.213	0.136	0.077
DZ-2B	老化前	71.4	76%	294	32	262	0.226	0.131	0.095
DZ-2B	老化后	54.2	76%	281	72	209	0.232	0.13	0.102
PZ-3A	老化前	81.2	81%	314	71	243	0.227	0.127	0.1
PZ-3A	老化后	65.8	81%	291	56	235	0.232	0.13	0.102
DZ-3A	老化前	73.6	72%	262	41	221	0.223	0.13	0.093

样品	工艺	结晶度%	结晶保留度	S _{BET}	S _M	S _Z	V _{pore}	V _{micro}	V _{meso}
DZ-3A	老化后	53	72%	257	65	192	0.215	0.12	0.095
PZ-3B	老化前	82.1	83%	321	69	252	0.231	0.13	0.101
PZ-3B	老化后	68.3	83%	302	43	259	0.249	0.135	0.114
DZ-3B	老化前	72.1	74%	285	34	251	0.223	0.126	0.107
DZ-3B	老化后	53.4	74%	282	63	219	0.236	0.132	0.104
PZ-4A	老化前	77.4	84%	326	64	262	0.229	0.132	0.087
PZ-4A	老化后	65	84%	308	32	276	0.241	0.138	0.103
DZ-4A	老化前	70.4	78%	319	57	262	0.217	0.129	0.088
DZ-4A	老化后	54.9	78%	289	43	245	0.228	0.123	0.105
PZ-4B	老化前	75.1	93%	335	60	275	0.239	0.134	0.105
PZ-4B	老化后	69.6	93%	318	27	291	0.256	0.145	0.111
DZ-4B	老化前	71	80%	320	54	266	0.223	0.13	0.093
DZ-4B	老化后	56.8	80%	296	56	240	0.231	0.127	0.104
PZ-5A	老化前	69.6	82%	311	69	242	0.216	0.125	0.091
PZ-5A	老化后	57.1	82%	307	42	265	0.208	0.13	0.078
DZ-5A	老化前	65.4	74%	289	54	235	0.205	0.127	0.078
DZ-5A	老化后	48.4	74%	292	37	245	0.202	0.128	0.074
PZ-5B	老化前	70.6	88%	319	63	256	0.223	0.116	0.107
PZ-5B	老化后	62.1	88%	296	24	275	0.213	0.132	0.081
DZ-5B	老化前	66.9	76%	296	61	235	0.211	0.13	0.081
DZ-5B	老化后	50.8	76%	298	32	266	0.207	0.131	0.076
PZ-6A	老化前	76.6	79%	339	56	283	0.237	0.132	0.105
PZ-6A	老化后	60.5	79%	297	30	267	0.201	0.131	0.07
DZ-6A	老化前	70.1	72%	316	58	258	0.222	0.128	0.094
DZ-6A	老化后	50.5	72%	307	43	264	0.195	0.129	0.074
PZ-6B	老化前	79.1	80%	353	61	292	0.241	0.134	0.107
PZ-6B	老化后	63.4	80%	301	32	269	0.203	0.135	0.068
DZ-6B	老化前	72.1	74%	324	61	263	0.231	0.13	0.101
DZ-6B	老化后	53.4	74%	311	40	271	0.2	0.13	0.07
PZ-7A	老化前	70.4	79%	324	53	271	0.228	0.124	0.104
PZ-7A	老化后	55.6	79%	304	21	283	0.212	0.136	0.076
DZ-7A	老化前	65.8	71%	283	29	254	0.194	0.128	0.066
DZ-7A	老化后	46.7	71%	282	57	225	0.2	0.103	0.097
PZ-7B	老化前	72.3	83%	311	53	258	0.235	0.132	0.103
PZ-7B	老化后	60.1	83%	282	28	254	0.202	0.117	0.085
DZ-7B	老化前	66.9	73%	322	63	259	0.229	0.119	0.11
DZ-7B	老化后	48.8	73%	302	80	222	0.255	0.101	0.154

由表 2 可见, 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后, 本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛仍具有较高的结晶保留度和孔参数保留, 结晶保留度及孔参数均明显对比样品, 结晶保留度最高提高 6、9、11、15、14、8 和 12 个百分点, 说明水热稳定性显著提高。

表 3

样品名称	特征峰占总峰面积的比例		峰 2 与峰 1 面积之比
	峰 1(54±3ppm)	峰 2(39±3ppm)	
PZ-1A	22%	50%	2.27
DZ-1A	62%	15%	0.24
PZ-1B	15%	75%	5
DZ-1B	55%	18%	0.33
PZ-2A	33%	57%	1.73
DZ-2A	57%	19%	0.33
PZ-2B	12%	79%	6.58
DZ-2B	62%	21%	0.34
PZ-3A	25%	65%	2.6
DZ-3A	50%	28%	0.56
PZ-3B	10%	83%	8.3
DZ-3B	46%	34%	0.74
PZ-4A	18%	74%	4.11
DZ-4A	42%	34%	0.81
PZ-4B	5%	92%	18.4
DZ-4B	40%	39%	0.98
PZ-5A	20%	69%	3.45
DZ-5A	45%	38%	0.84
PZ-5B	6%	89%	14.83
DZ-5B	40%	36%	0.9
PZ-6A	24%	63%	2.63
DZ-6A	48%	32%	0.67
PZ-6B	8%	85%	10.63
DZ-6B	43%	33%	0.77
PZ-7A	29%	57%	1.97
DZ-7A	53%	30%	0.57
PZ-7B	15%	72%	4.8
DZ-7B	48%	35%	0.73

表 4

样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重	样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重
DZ-1A	16%	PZ-1A	45%
DZ-1B	24%	PZ-1B	52%
DZ-2A	25%	PZ-2A	49%
DZ-2B	30%	PZ-2B	56%
DZ-3A	28%	PZ-3A	54%
DZ-3B	34%	PZ-3B	59%
DZ-4A	32%	PZ-4A	56%
DZ-4B	38%	PZ-4B	64%
DZ-5A	36%	PZ-5A	53%

样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重	样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重
DZ-5B	39%	PZ-5B	58%
DZ-6A	36%	PZ-6A	52%
DZ-6B	40%	PZ-6B	58%
DZ-7A	35%	PZ-7A	51%
DZ-7B	40%	PZ-7B	60%

表 5

	物料平衡/m%				裂化气中主要产品 m%			转化率/m%
	干气	液化气	汽油	柴油	乙烯	丙烯	总丁烯	
PZ-1A	4.2	45.5	18.4	26.1	3.4	18.2	13.1	72.1
DZ-1A	5.1	32.1	31.8	28	3.2	12	5.6	64.3
PZ-1B	4	44.4	20	25.1	3.3	16	13.9	73.5
DZ-1B	3.6	32	34.9	23.7	3	13.4	6.6	66.2
PZ-2A	4.2	36.4	27	26.2	3.2	15.5	7.8	73
DZ-2A	5	31.6	32.8	25.81	3.1	11.5	5.8	65
PZ-2B	5.2	41.3	24	23.3	4.1	16	9.2	75.8
DZ-2B	3.6	32.5	23.2	34.5	2.7	13.8	7.6	66.4
PZ-3A	4.8	39.5	29.3	19.4	3.8	15	9.4	79.2
DZ-3A	3.6	30.4	35.9	26.6	2.8	13	6.2	65.9
PZ-3B	5.5	51	25.7	11.1	4.6	17.5	13.5	87
DZ-3B	4.8	31.6	33.2	27.6	3.3	12.5	6.5	66.8
PZ-4A	4.8	51.1	23.8	14.3	3.95	17.5	15.2	83.7
DZ-4A	4.9	31.9	40.8	16.3	3.9	13.5	5.4	73.1
PZ-4B	5.8	49.7	32.2	5.4	4.7	17.1	12.6	93.4
DZ-4B	4.9	34	31.7	25.4	3.4	13	6.7	74
PZ-5A	4.7	42.5	31.8	5.1	3.9	15.4	10.1	78.8
DZ-5A	4.9	32.1	31	30	3	11.6	5	71.9
PZ-5B	5.5	46.7	35.8	6.1	4.6	16.2	11.2	84.8
DZ-5B	5.3	39.1	28.7	25	3.9	14.4	9.1	73.5
PZ-6A	5	50.3	19.2	19.3	4	16.4	12.6	79.3
DZ-6A	4.7	35.4	27.3	27.9	3.6	15.1	7	73.3
PZ-6B	5.2	52.5	28.4	7.5	4.5	16.6	13.3	83.9
DZ-6B	4.1	36.2	27	29	3.5	14.2	11.5	74.1
PZ-7A	4.7	42.5	31.8	5.1	3.9	16.4	10.1	81.8
DZ-7A	4.4	38.3	29.7	21.9	3.2	13.1	9.2	70.4
PZ-7B	4.8	48.6	29.7	9.9	4.2	16.9	13.1	85.4
DZ-7B	6.3	39.6	31.9	20.3	4.3	13.5	8.8	71.3

实施例 1C

实施例 1C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 1C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

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齐鲁分公司提供,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°C 下浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后,外部施加压力并添加水,在 500°C、0.5MPa、50%水蒸气气氛下处理 0.5h,得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品,记为 PZ-1C。

实施例 1D

实施例 1D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 1D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 1D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 1C 的物料、配比、干燥和焙烧,区别在于将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后,升温到 100°C 下保持 2h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品,记为 PZ-1D。

对比例 1C

对比例 1C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 1C,区别在于,焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且在 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品,记为 DZ-1C。

对比例 1D

对比例 1D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 1C,区别在于,焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品,记为 DZ-1D。

PZ-1C、PZ-1D、DZ-1C、DZ-1D 分别经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后的 XRD 结晶度见表 6。

PZ-1C 和 DZ-1C 的 27AlMAS-NMR 谱图分别见图 6 和图 8,PZ-1D 和 DZ-1D 的 27AlMAS-NMR 谱图分别同图 6 和图 8 的特征,图中,化学位移在 54ppm 处归属于四配位骨架铝,而化学位移在 39ppm 处归属于磷与铝结合的四配位骨架铝(磷稳定的骨架铝)。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-1C、PZ-1D、DZ-1C、DZ-1D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。

PZ-1C 经过 800°C、100%水蒸气条件、17h 水热老化后的 NH₃-TPD 谱图见图 7。对比样品 DZ-1C 经过 800°C、100%水蒸气条件、17h 水热老化后的 NH₃-TPD 谱图见图 9。PZ-1C、PZ-1D、DZ-1C、DZ-1D 的 NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 2C

实施例 2C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 2C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

取 16.2g 磷酸氢二铵在 50°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°C 浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥,外部施加压力并添加水,在 600°C、0.5MPa、30%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h,得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品,记为 PZ-2C。

实施例 2D

实施例 2D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 2D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 2D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 2C 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将磷酸氢二铵、HZSM-5 分子筛和水混合打成浆液后, 升温到 70°C 下保持 2h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-2D。

对比例 2C

对比例 2C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 2C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-2C。

对比例 2D

对比例 2D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 2C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-2D。

PZ-2C、PZ-2D、DZ-2C、DZ-2D 经 800°C、100% 水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PZ-2C 和 PZ-2D 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 6 的特征, DZ-2C 和 DZ-2D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-2C、PZ-2D、DZ-2C、DZ-2D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 3C

实施例 3C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 3C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

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 113g HZSM-5 分子筛, 采用浸渍法改性, 在 20°C 下浸渍 4 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后, 外部施加压力并添加水, 在 400°C、0.3MPa、100% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-3C。

实施例 3D

实施例 3D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 3D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 3D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 3C 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将 80°C 的含磷化合物的水溶液与加热到 80°C 的 HZSM-5 分子筛混合接触 4h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-3D。

对比例 3C

对比例 3C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 3C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-3C。

对比例 3D

对比例 3D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 3C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-3D。

PZ-3C、PZ-3D、DZ-3C、DZ-3D 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PZ-3C 和 PZ-3D 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 6 的特征, DZ-3C 和 DZ-3D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-3C、PZ-3D、DZ-3C、DZ-3D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 4C

实施例 4C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 4C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

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°C 下浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 外部施加压力并添加水, 在 300°C、0.4MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-4C。

实施例 4D

实施例 4D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 4D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 4D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 4C 的物料、配比、干燥和焙烧, 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°C 下保持 2h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-4D。

对比例 4C

对比例 4C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 4C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-4C。

对比例 4D

对比例 4D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 4C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-4D。

PZ-4C、PZ-4D、DZ-4C、DZ-4D 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PZ-4C 和 PZ-4D 的 27AlMAS-NMR 谱图分别具有图 6 的特征, DZ-4C 和 DZ-4D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-4C、PZ-4D、DZ-4C、DZ-4D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。

NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 5C

实施例 5C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 5C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

取 8.5g 磷酸三甲酯在 90°C 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°C 下浸渍 8 小时后在 110°C 下烘箱中干燥后, 外部施加压力并添加水, 在 500°C、0.8MPa、80%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-5C。

实施例 5D

实施例 5D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 5D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 5D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 5C 的物料、配比、干燥和焙烧, 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°C 下保持 8h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-5D。

对比例 5C

对比例 5C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 5C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-5C。

对比例 5D

对比例 5D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 5C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-5D。

PZ-5C、PZ-5D、DZ-5C、DZ-5D 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PZ-5C 和 PZ-5D 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 6 的特征, DZ-5C 和 DZ-5D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-5C、PZ-5D、DZ-5C、DZ-5D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 6C

实施例 6C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 6C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

取 11.6g 磷酸硼在 100°C 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°C 下浸渍 2 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 外部施加压力并添加水, 在 400°C、0.3MPa、100%水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 4h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-6C。

实施例 6D

实施例 6D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 6D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 6D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 6C 的物料、配比、干燥和焙烧, 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°C 下保持 2h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-6D。

对比例 6C

对比例 6C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 6C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-6C。

对比例 6D

对比例 6D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 6C, 区别在于焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-6D。

PZ-6C、PZ-6D、DZ-6C、DZ-6D 经 800°C、100% 水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PZ-6C 和 PZ-6D 的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 6 的特征, DZ-6C 和 DZ-6D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。

27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-6C、PZ-6D、DZ-6C、DZ-6D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。

NH₃-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比重数据见表 9。

实施例 7C

实施例 7C 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。实施例 7C 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。实施例 7C 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

取 14.2g 三苯基磷在 100°C 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°C 下浸渍 4 小时后在 110°C 下烘箱中干燥, 外部施加压力并添加水, 在 600°C、1.0MPa、30% 水蒸气气氛下加压水热焙烧处理 2h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛, 记为 PZ-7C。

实施例 7D

实施例 7D 说明本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛和制备方法。

实施例 7D 说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

实施例 7D 说明本发明的催化剂中采用的磷改性 ZSM-5 分子筛。

同实施例 7C 的物料、配比、干燥和焙烧, 区别在于将 80°C 的含磷化合物的水溶液与加热到 80°C 的 HZSM-5 分子筛混合接触 4h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 PZ-7D。

对比例 7C

对比例 7C 说明现有工业常规的方法和得到的磷改性 ZSM-5 对比样品。

同实施例 7C, 区别在于浸渍、干燥后的焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)且为 550°C 马弗炉中空气焙烧。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-7C。

对比例 7D

对比例 7D 说明以常压水热焙烧得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品。

同实施例 7C, 区别在于浸渍、干燥后的焙烧条件为常压(表观压力 0MPa)。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 DZ-7D。

PZ-7C、PZ-7D、DZ-7C、DZ-7D 经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理前、后其 XRD 结晶度见表 6。

PSZ-7 和 PZ-7D、的 27AlMAS-NMR 谱图具有图 6 的特征,DZ-7C 和 DZ-7D 的 27AlMAS-NMR 谱图同图 8 的特征。

27AlMAS-NMR 谱图峰面积比例数据见表 7。

PZ-7C、PZ-7D、DZ-7C、DZ-7D 的表面 XPS 元素分析数据见表 8。

PZ-7C、PZ-7D、DZ-7C、DZ-7D 的 NH₃-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比重数据见表 9。

表 6

样品名称	工艺	结晶度%	结晶保留度
ZSM-5	/	91.1	/
PZ-1C	老化前	67.2	88%
PZ-1C	老化后	58.8	88%
DZ-1C	老化前	74.1	81%
DZ-1C	老化后	59.7	81%
PZ-1D	老化前	68.6	92%
PZ-1D	老化后	63.1	92%
DZ-1D	老化前	70.2	83%
DZ-1D	老化后	58.2	83%
PZ-2C	老化前	61.6	87%
PZ-2C	老化后	53.7	87%
DZ-2C	老化前	62.1	82%
DZ-2C	老化后	50.9	82%
PZ-2D	老化前	62.1	89%
PZ-2D	老化后	55.3	89%
DZ-2D	老化前	61.8	83%
DZ-2D	老化后	51.2	83%
PZ-3C	老化前	80.2	89%
PZ-3C	老化后	70.7	89%
DZ-3C	老化前	82.1	76%
DZ-3C	老化后	62.3	76%
PZ-3D	老化前	81.4	91%
PZ-3D	老化后	74.1	91%
DZ-3D	老化前	80.7	79%
DZ-3D	老化后	64.2	79%
PZ-4C	老化前	84.8	94%
PZ-4C	老化后	79.2	94%
DZ-4C	老化前	67.4	74%
DZ-4C	老化后	49.8	74%
PZ-4D	老化前	85.3	96%
PZ-4D	老化后	81.9	96%
DZ-4D	老化前	62	79%

DZ-4D	老化后	49.2	79%
PZ-5C	老化前	80.3	85%
PZ-5C	老化后	68.6	85%
DZ-5C	老化前	78	78%
DZ-5C	老化后	61.2	78%
PZ-5D	老化前	80.8	86%
PZ-5D	老化后	69.5	86%
DZ-5D	老化前	77.1	80%
DZ-5D	老化后	62.2	80%
PZ-6C	老化前	87.1	88%
PZ-6C	老化后	76.6	88%
DZ-6C	老化前	65	73%
DZ-6C	老化后	47.3	73%
PZ-6D	老化前	88.6	89%
PZ-6D	老化后	78.8	89%
DZ-6D	老化前	63.4	78%
DZ-6D	老化后	49.5	78%
PZ-7C	老化前	80.1	82%
PZ-7C	老化后	65.6	82%
DZ-7C	老化前	72.5	71%
DZ-7C	老化后	51.5	71%
PZ-7D	老化前	80.9	85%
PZ-7D	老化后	68.8	85%
DZ-7D	老化前	74.1	74%
DZ-7D	老化后	54.8	74%

由表 6 可见, 本发明方法制备得到的磷改性 ZSM-5 分子筛经 800°C、100% 水蒸气、17h 水热老化处理后仍具有较高的结晶保留度, 结晶保留度明显高于对比样品, 结晶保留度至少提高 5、4、10、15、5、10、8 个百分点。

表 7

样品名称	特征峰占总峰面积的比例		峰 2 与峰 1 面积之比	样品名称	特征峰占总峰面积的比例		峰 2 与峰 1 面积之比
	峰 1 (54±3ppm)	峰 2 (39±3ppm)			峰 1 (54±3ppm)	峰 2 (39±3ppm)	
PZ-1C	43%	48%	1.12	DZ-1C	65%	12%	0.18
PZ-1D	39%	55%	1.41	DZ-1D	60%	15%	0.25
PZ-2C	38%	40%	1.05	DZ-2C	62%	15%	0.24
PZ-2D	40%	45%	1.13	DZ-2D	55%	18%	0.33
PZ-3C	20%	45%	2.25	DZ-3C	51%	12%	0.24
PZ-3D	18%	48%	2.67	DZ-3D	45%	16%	0.36
PZ-4C	6%	90%	15	DZ-4C	48%	23%	0.48
PZ-4D	5%	95%	19	DZ-4D	51%	19%	0.37
PZ-5C	12%	59%	4.92	DZ-5C	50%	18%	0.36

样品名称	特征峰占总峰面积的比例		峰 2 与峰 1 面积之比	样品名称	特征峰占总峰面积的比例		峰 2 与峰 1 面积之比
	峰 1 (54±3ppm)	峰 2 (39±3ppm)			峰 1 (54±3ppm)	峰 2 (39±3ppm)	
PZ-5D	11%	62%	5.64	DZ-5D	47%	25%	0.53
PZ-6C	21%	68%	3.24	DZ-6C	63%	16%	0.25
PZ-6D	19%	69%	3.63	DZ-6D	57%	24%	0.42
PZ-7C	29%	63%	2.17	DZ-7C	57%	15%	0.26
PZ-7D	26%	67%	2.58	DZ-7D	52%	19%	0.37

表 8

样品名称	元素摩尔组成			n1/n2	样品名称	元素摩尔组成			n1/n2
	Si	Al	P			Si	Al	P	
PZ-1C	20.54	1.72	2.02	0.09	DZ-1C	20.68	1.78	3.12	0.14
PZ-1D	20.61	1.7	1.78	0.08	DZ-1D	20.58	1.74	2.94	0.13
PZ-2C	20.61	1.71	1.95	0.09	DZ-2C	20.72	1.75	3.02	0.13
PZ-2D	20.57	1.67	1.78	0.08	DZ-2D	20.64	1.74	2.81	0.13
PZ-3C	19.54	1.64	1.67	0.08	DZ-3C	19.62	1.71	2.61	0.12
PZ-3D	19.64	1.71	1.49	0.07	DZ-3D	19.81	1.65	2.42	0.11
PZ-4C	19.77	1.63	1.54	0.07	DZ-4C	19.84	1.6	2.35	0.11
PZ-4D	19.72	1.65	1.07	0.05	DZ-4D	19.64	1.57	2.22	0.11
PZ-5C	19.94	1.63	1.32	0.06	DZ-5C	19.71	1.57	2.14	0.11
PZ-5D	19.7	1.68	1.28	0.05	DZ-5D	19.45	1.62	2.11	0.11
PZ-6C	20.16	1.64	1.86	0.09	DZ-6C	20.24	1.72	2.91	0.13
PZ-6D	20.21	1.66	1.75	0.08	DZ-6D	20.32	1.71	2.75	0.12
PZ-7C	20.68	1.75	2.15	0.1	DZ-7C	20.49	1.64	3.26	0.15
PZ-7D	20.54	1.7	2	0.09	DZ-7D	20.91	1.68	3.12	0.14

表 9

样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重	样品名称	强酸中心峰面积占总酸中心峰面积比重
PZ-1C	52%	DZ-1C	16%
PZ-1D	55%	DZ-1D	24%
PZ-2C	50%	DZ-2C	15%
PZ-2D	53%	DZ-2D	22%
PZ-3C	57%	DZ-3C	24%
PZ-3D	60%	DZ-3D	28%
PZ-4C	68%	DZ-4C	35%
PZ-4D	75%	DZ-4D	32%
PZ-5C	53%	DZ-5C	27%
PZ-5D	55%	DZ-5D	32%
PZ-6C	64%	DZ-6C	32%
PZ-6D	66%	DZ-6D	34%
PZ-7C	52%	DZ-7C	16%
PZ-7D	55%	DZ-7D	24%

微反评价

在下述微反评价条件, 对 PZ-1C、PZ-1D、DZ-1C、DZ-1D、PZ-2C、PZ-2D、DZ-2C、DZ-2D、PZ-3C、PZ-3D、DZ-3C、DZ-3D、PZ-4C、PZ-4D、DZ-4C、DZ-4D、PZ-5C、PZ-5D、DZ-5C、DZ-5D、PZ-6C、PZ-6D、DZ-6C、DZ-6D、PZ-7C、PZ-7D、DZ-7C 和 DZ-7D 进行正十四烷烃裂解评价:

分子筛装量 2g, 原料油为正十四烷, 进油量为 1.56g, 反应温度为 550°C, 再生温度为 600°C。

评价数据见表 10。

表 10

	物料平衡/m%				裂化气中主要产品 m%			转化率/m%
	干气	液化气	汽油	柴油	乙烯	丙烯	总丁烯	
PZ-1C	3.6	34.1	32.9	26.2	2.9	13.6	7.6	70.4
DZ-1C	4.2	31.5	34.1	27.8	2.6	11.2	5.6	66.8
PZ-1D	3.4	36.5	31.5	27.6	2.9	14.3	7.7	73.6
DZ-1D	3.8	32.9	35.1	25.8	2.9	12.2	6.5	68.9
PZ-2C	3.5	36.5	31.1	24.7	2.7	13.2	9.2	70
DZ-2C	4.3	30	34.8	27.5	2.3	10.2	5.2	66
PZ-2D	3.1	37.5	30.7	23.8	2.9	14	9.7	74.3
DZ-2D	3.8	33	35.4	25.9	2.7	12	6.4	67.3
PZ-3C	4.1	42.4	27.1	24.7	3.5	15.7	12.2	72.7
DZ-3C	3.9	31.8	32.8	27.9	2.7	11.4	6.1	64.8
PZ-3D	3.9	43	26.4	23.6	3.4	16.3	13	75
DZ-3D	3.7	34.1	33.2	25.6	2.9	12.8	7.7	65.9
PZ-4C	5.3	46.7	27.7	18.6	4.7	16.3	12.1	80.7
DZ-4C	3.5	26.8	34.3	25.4	2.5	10.2	6.3	65.7
PZ-4D	3.9	49	26.5	17.3	4.5	16.9	12.4	84.9
DZ-4D	4.3	25.7	34.8	29.3	3.1	9.5	5.2	65
PZ-5C	3.5	36.6	30.2	27.9	2.7	13.4	10.1	68
DZ-5C	4.3	23.8	37.2	28.5	3.3	9	5.8	63.2
PZ-5D	3.5	36.9	30	26.9	2.7	14	10.7	68.7
DZ-5D	3.5	25.3	33.2	26.1	2.5	10	6.1	65.1
PZ-6C	4.2	41.4	30.6	22	3.4	15.1	10.8	73.9
DZ-6C	2.8	27.8	29.7	36.6	2	11.7	6.7	59.3
PZ-6D	4	41.9	30.3	21.9	3.5	15.4	10.7	77.1
DZ-6D	3.9	29.8	28.9	34.2	3.2	12.8	6.5	60.1
PZ-7C	4.4	35.1	33.6	25	3.4	13.8	7.4	74.3
DZ-7C	3.4	28.7	31.3	33.9	2.7	12	6.3	61.3
PZ-7D	4.2	35.7	32.6	24.9	3.3	14	7.9	75.2
DZ-7D	4.2	31.7	30.9	31.4	4.2	13	7.1	62.5

实施例 8-11 可以说明本发明的催化剂中采用的磷铝无机粘结剂。实施例 8-11 还可以说明本发明的催化裂解助剂中采用的磷铝无机粘结剂。

实施例 8

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°C,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 11,样品编号粘结剂 1。

实施例 9-11

按实施例 8 的方法制备磷铝无机粘结剂,物料配比见表 11,样品编号粘结剂 2、粘结剂 3、粘结剂 4。

表 11

项目	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
粘结剂编号	粘结剂 1	粘结剂 2	粘结剂 3	粘结剂 4
拟薄水铝石, kg	1.91			1.6
Al_2O_3 , kg	1.19			1
SB, kg		0.94		
Al_2O_3 , kg		0.7		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kg			0.58	
Al_2O_3 , kg			0.58	
累托石, kg		1.28	1.93	
干基, kg		1	1.5	
高岭土, kg	0.56			
干基, kg	0.5			
磷酸, kg	5.37	5.36	4.03	6.5
P_2O_5 , kg	3.31	3.3	2.92	4
脱阳离子水, kg	3.27	6.71	20.18	4.4
总量, kg	11.11	14.29	25	12.5
总干基, kg	5	5	5	5
粘结剂固含量, kg/kg	0.45	0.35	0.2	0.4
P/Al	2.29	3.89	4.19	3.3
Al_2O_3 , 重量%	23.82	14	11.53	20
P_2O_5 , 重量%	66.18	66	58.47	80
第一粘土, 重量%	10	20	30	0
pH	2.2	2.37	1.78	2.46

以下实施例说明本发明的裂解助剂,以下对比例说明催化裂解对比助剂。

实施例 12A

取实施例 1A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A、高岭土和拟薄水铝石,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,然后加入实施例 8 制备的磷铝无机粘结剂粘结剂 1,搅拌 30 分钟后,将得到的浆液喷雾干燥,得到微球,将微球于 500°C 下焙烧 1 小时,制得裂解助剂样品,编号 PA-1A,其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、粘结剂 1 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 12A 所制备的裂解助剂 PA-1A 进行反应性能评价,以说明本公开提供的催化裂解助剂的催化裂解反应效果。

将助剂 PA-1A 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 PA-1A 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)以 10:90 的比例混合。将平衡剂和助剂的混合物装入固定床微反反应器中,对表 12 所示原料油进行催化裂解,评价条件为反应温度 620°C,再生温度 620°C,剂油比 3.2。表 13 给出反应结果,其中包括了空白测试例。

实施例 12B

同实施例 12A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 1B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-1B 替代。制得裂解助剂样品,编号 PA-1B。评价同实施例 12A,结果见表 13。

对比例 12A

同实施例 12A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得裂解助剂对比样品,编号 DA-1A。评价同实施例 12A,结果见表 13。

对比例 12B

同实施例 12A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得裂解助剂对比样品,编号 DA-1B。评价同实施例 12A,结果见表 13。

实施例 13A

同实施例 12A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 2A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 替代。制得裂解助剂样品,编号 PA-2A。评价同实施例 12A,结果见表 13。

实施例 13B

同实施例 13A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用实施例 2B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-2B 替代。制得裂解助剂样品,编号 PA-2B。评价同实施例 13A,结果见表 13。

对比例 13A

同实施例 13A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用对比例 2A 的对比样品 DZ-2A 替代。制得裂解助剂对比样品,编号 DA-2A。评价同实施例 13A,结果见表 13。

对比例 13B

同实施例 13A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用对比例 2B 的对比样品 DZ-2B 替代。制得裂解助剂对比样品,编号 DA-2B。评价同实施例 13A,结果见表 13。

实施例 14A

同实施例 12A,区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 3A 制备的磷改性分子筛 PZ-3A 替代。制得裂解助剂样品,编号 PA-3A。评价同实施例 12A,结果见表 13。

实施例 14B

同实施例 14A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用实施例 3B 制备的磷改性分子筛 PZ-3B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-3B。评价同实施例 14A, 结果见表 13。

对比例 14A

同实施例 14A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用对比例 3A 的对比样品 DZ-3A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-3A。评价同实施例 14A, 结果见表 13。

对比例 14B

同实施例 14A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用对比例 3B 的对比样品 DZ-3B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-3B。评价同实施例 14A, 结果见表 13。

实施例 15A

同实施例 12A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 4A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-4A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 15B

同实施例 15A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用实施例 4B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-4B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-4B。评价同实施例 15A, 结果见表 13。

对比例 15A

同实施例 15A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用对比例 4A 的对比样品 DZ-4A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-4A。评价同实施例 15A, 结果见表 13。

对比例 15B

同实施例 15A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用对比例 4B 的对比样品 DZ-4B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-4B。评价同实施例 15A, 结果见表 13。

实施例 16A

同实施例 12A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 5A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-5A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 16B

同实施例 16A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用实施例 5B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-5B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-5B。评价同实施例 16A, 结果见表 13。

对比例 16A

同实施例 16A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用对比例 5A 的对比样品 DZ-5A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-5A。评价同实施例 16A, 结果见表 13。

对比例 16B

同实施例 16A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用对比例 5B 的对比样品 DZ-5B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-5B。评价同实施例 16A, 结果见表 13。

实施例 17A

同实施例 12A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 6A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-6A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 17B

同实施例 17A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用实施例 6B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-6B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-6B。评价同实施例 17A, 结果见表 13。

对比例 17A

同实施例 17A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用对比例 6A 的对比样品 DZ-6A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-6A。评价同实施例 17A, 结果见表 13。

对比例 17B

同实施例 17A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用对比例 6B 的对比样品 DZ-6B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-6B。评价同实施例 17A, 结果见表 13。

实施例 18A

同实施例 12A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 7A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-7A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 18B

同实施例 18A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用实施例 7B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-7B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-7B。评价同实施例 18A, 结果见表 13。

对比例 18A

同实施例 18A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用对比例 7A 的对比样品 DZ-7A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-7A。评价同实施例 18A, 结果见表 13。

对比例 18B

同实施例 18A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用对比例 7B 的对比样品 DZ-7B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-7B。评价同实施例 18A, 结果见表 13。

实施例 19A

同实施例 12A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-8A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 19B

同实施例 12B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-8B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 20A

同实施例 12A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化助剂, 编号 PA-9A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 20B

同实施例 12B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-9B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 21A

同实施例 12A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-10A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 21B

同实施例 12B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-10B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 22A

同实施例 12A, 区别在于使用含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A (45 重量%)、高岭土 (18 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 3 (22 重量%)、拟薄水铝石 (10 重量%)、铝溶胶 (5 重量%) 制得裂解助剂, 编号 PA-11A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 22B

同实施例 22A, 区别在于 PZ-1A 用 PZ-1B 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-11B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 22A

同实施例 22A, 区别在于 PZ-1A 用 DZ-1A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-11A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 22B

同实施例 22A, 区别在于 PZ-1A 用 DZ-1B 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-11B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 23A

同实施例 12A, 区别在于使用含磷的多级孔 ZSM-分子筛样品 PZ-2A (40 重量%)、高岭土 (24 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 4 (20 重量%)、拟薄水铝石 (6 重量%)、硅溶胶 (10 重量%) 制得裂解助剂, 编号 PA-12A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 23B

同实施例 23A, 区别在于含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-2A 用 PZ-2B 替代。制得裂解助剂, 编号 PA-12B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 23A

同实施例 23A, 区别在于 PZ-2A 用 DZ-2A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-12A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 23B

同实施例 23A, 区别在于 PZ-2A 用 DZ-2B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-12B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 24A

将粘结剂铝溶胶与高岭土混合, 并用脱阳离子水将其制成固含量为 30 重量%的浆液, 搅拌均匀, 用盐酸将浆液 pH 值调至 2.8, 于 55°C 下静置老化 1 小时后加入实施例 1A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A, 形成催化剂浆液(固含量为 35%重量), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时, 再在 60°C 下用硫酸铵洗涤(其中, 硫酸铵:微球催化剂:水=0.5:1:10)至氧化钠含量小于 0.25 重量%, 接着用去离子水淋洗并过滤, 之后再于 110°C 下烘干, 得到催化剂 PA-13A。其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计)27%。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

实施例 24B

同实施例 24A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 1B 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-1B 替代。制得裂解助剂样品, 编号 PA-13B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 24A

同实施例 24A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-13A。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

对比例 24B

同实施例 24A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得裂解助剂对比样品, 编号 DA-13B。评价同实施例 12A, 结果见表 13。

表 12 原料油性质

项目	原料油
密度(20°C), g/cm ³	0.9334
折光(70°C)	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

表 13

项目	催化剂混合物		液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 12A	10% PA-1A	90%平衡剂	35.63	4.01	17.87
对比例 12A	10% DA-1A	90%平衡剂	30.54	3.13	13.98
实施例 12B	10% PA-1B	90%平衡剂	46.15	5.01	20.76
对比例 12B	10% DA-1B	90%平衡剂	32.13	3.21	14.54
实施例 13A	10% PA-2A	90%平衡剂	45.16	5.05	19.98
对比例 13A	10% DA-2A	90%平衡剂	32.76	3.45	14.9
实施例 13B	10% PA-2B	90%平衡剂	50.87	5.38	20.89
对比例 13B	10% DA-2B	90%平衡剂	36.45	3.97	15.87

项目	催化剂混合物		液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 14A	10% PA-3A	90% 平衡剂	42.34	4.87	18.05
对比例 14A	10% DA-3A	90% 平衡剂	30.67	3.45	14.94
实施例 14B	10% PA-3B	90% 平衡剂	45.76	5.03	19.34
对比例 14B	10% DA-3B	90% 平衡剂	35.75	3.67	15.01
实施例 15A	10% PA-4A	90% 平衡剂	44.65	4.78	18.87
对比例 15A	10% DA-4A	90% 平衡剂	32.63	3.53	15.89
实施例 15B	10% PA-4B	90% 平衡剂	48.03	5.15	19.41
对比例 15B	10% DA-4B	90% 平衡剂	37.13	3.79	16.01
实施例 16A	10% PA-5A	90% 平衡剂	38.95	4.36	16.78
对比例 16A	10% DA-5A	90% 平衡剂	28.13	3.87	12.97
实施例 16B	10% PA-5B	90% 平衡剂	43.02	4.51	18.68
对比例 16B	10% DA-5B	90% 平衡剂	29.87	3.98	14.01
实施例 17A	10% PA-6A	90% 平衡剂	44.03	4.76	18.81
对比例 17A	10% DA-6A	90% 平衡剂	33.06	3.76	16.13
实施例 17B	10% PA-6B	90% 平衡剂	48.12	5.24	19.99
对比例 17B	10% DA-6B	90% 平衡剂	34.9	3.89	16.91
实施例 18A	10% PA-7A	90% 平衡剂	33.43	3.53	13.89
对比例 18A	10% DA-7A	90% 平衡剂	23.75	3.89	12.01
实施例 18B	10% PA-7B	90% 平衡剂	38.67	4.45	17.02
对比例 18B	10% DA-7B	90% 平衡剂	25.12	3.67	12.52
实施例 19A	10% PA-8A	90% 平衡剂	33.61	3.84	17.51
实施例 19B	10% PA-8B	90% 平衡剂	41.78	4.24	18.61
实施例 20A	10% PA-9A	90% 平衡剂	33.14	3.78	17.48
实施例 20B	10% PA-9B	90% 平衡剂	41.01	4.01	18.12
实施例 21A	10% PA-10A	90% 平衡剂	33.24	3.68	17.12
实施例 21B	10% PA-10B	90% 平衡剂	41.16	4.03	18.1
实施例 22A	10% PA-11A	90% 平衡剂	33.12	3.45	16.12
对比例 22A	10% DA-11A	90% 平衡剂	26.87	2.89	12.9
实施例 22B	10% PA-11B	90% 平衡剂	40.32	4.43	19.23
对比例 22B	10% DA-11B	90% 平衡剂	28.97	3.65	13.89
实施例 23A	10% PA-12A	90% 平衡剂	36.68	3.88	15.33
对比例 23A	10% DA-12A	90% 平衡剂	25.93	2.61	11.35
实施例 23B	10% PA-12B	90% 平衡剂	40.39	4.32	15.97
对比例 23B	10% DA-12B	90% 平衡剂	28.99	2.97	11.99
实施例 24A	10% PA-13A	90% 平衡剂	33.85	3.73	16.44
对比例 24A	10% DA-13A	90% 平衡剂	27.35	2.77	11.79
实施例 24B	10% PA-13B	90% 平衡剂	40.43	4.55	18.27
对比例 24B	10% DA-13B	90% 平衡剂	28.52	2.93	12.68
空白测试例	/	100% 平衡剂	18.54	1.39	8.05

以下实施例说明本发明的裂解催化剂及其制备。

实施例 25A

取实施例 1A 制备的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A、Y 型分子筛(PSRY 分子筛)、高岭土和拟薄水铝石, 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, 然后加入实施例 8 制备的磷铝无机粘结剂粘结剂 1, 搅拌 30 分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥, 得到微球, 将微球于 500°C 下焙烧 1 小时, 得到本发明的催化裂解催化剂样品, 编号 PC-1A, 其配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 18%、粘结剂 1 为 18%、拟薄水铝石(以 Al_2O_3 计)5%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计)9%。采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入催化剂 PC-1A 进行反应性能评价, 以说明催化裂解反应效果, 下同。

将催化剂 PC-1A 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 PC-1A 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)分别以 10:90 的比例混合。将平衡剂和催化剂混合物装入固定床微反应器中, 对表 12 所示原料油进行催化裂解, 评价条件为反应温度 620°C, 再生温度 620°C, 剂油比 3.2。表 14 给出反应结果。

实施例 25B

同实施例 25A, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1A 分别用实施例 1B 制备的磷改性分子筛 PZ-1B 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-1B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 25A

同实施例 25A, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-1A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 25B

同实施例 25A, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-1B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 26A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 2A 制备的磷改性分子筛 PZ-2A 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-2A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 26B

同实施例 26A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用实施例 2B 制备的磷改性分子筛 PZ-2B 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-2B。评价同实施例 26A, 结果见表 14。

对比例 26A

同实施例 26A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用对比例 2A 的对比样品 DZ-2A 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-2A。评价同实施例 26A, 结果见表 14。

对比例 26B

同实施例 26A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-2A 用对比例 2B 的对比样品 DZ-2B 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-2B。评价同实施例 26A, 结果见表 14。

实施例 27A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 3A 制备的磷改性分子筛 PZ-3A 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-3A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 27B

同实施例 27A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用实施例 3B 制备的磷改性分子筛 PZ-3B 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-3B。评价同实施例 27A, 结果见表 14。

对比例 27A

同实施例 27A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用对比例 3A 的对比样品 DZ-3A 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-3A。评价同实施例 27A, 结果见表 14。

对比例 27B

同实施例 27A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-3A 用对比例 3B 的对比样品 DZ-3B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-3B。评价同实施例 27A, 结果见表 14。

实施例 28A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 4A 制备的磷改性分子筛 PZ-4A 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-4A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 28B

同实施例 28A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用实施例 4B 制备的磷改性分子筛 PZ-4B 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-4B。评价同实施例 28A, 结果见表 14。

对比例 28A

同实施例 28A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用对比例 2A 的对比样品 DZ-4A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-4A。评价同实施例 28A, 结果见表 14。

对比例 28B

同实施例 28A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-4A 用对比例 2B 的对比样品 DZ-4B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-4B。评价同实施例 28A, 结果见表 14。

实施例 29A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 5A 制备的磷改性分子筛 PZ-5A 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-5A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 29B

同实施例 29A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用实施例 5B 制备的 PZ-5B 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-5B。评价同实施例 29A, 结果见表 14。

对比例 29A

同实施例 29A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用对比例 5A 的对比样品 DZ-5A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-5A。评价同实施例 29A, 结果见表 14。

对比例 29B

同实施例 29A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-5A 用对比例 2B 的对比样品 DZ-5B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-5B。评价同实施例 29A, 结果见表 14。

实施例 30A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 6A 制备的 PZ-6A 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-6A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 30B

同实施例 30A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用实施例 6B 制备的 PZ-6B 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-6B。评价同实施例 30A, 结果见表 14。

对比例 30A

同实施例 30A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用对比例 6A 的对比样品 DZ-6A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-6A。评价同实施例 30A, 结果见表 14。

对比例 30B

同实施例 30A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-6A 用对比例 6B 的对比样品 DZ-6B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-6B。评价同实施例 30A, 结果见表 14。

实施例 31A

同实施例 25A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用实施例 7A 制备的 PZ-7A 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-7A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 31B

同实施例 31A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用实施例 7B 制备的 PZ-7B 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-7B。评价同实施例 31A, 结果见表 14。

对比例 31A

同实施例 31A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用对比例 7A 的对比样品 DZ-7A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-7A。评价同实施例 31A, 结果见表 14。

对比例 31B

同实施例 31A, 区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-7A 用对比例 7B 的对比样品 DZ-7B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-7B。评价同实施例 31A, 结果见表 14。

实施例 32A

同实施例 25A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化剂, 编号 PC-8A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 32B

同实施例 25B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化剂, 编号 PC-8B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 33A

同实施例 25A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化剂, 编号 PC-9A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 33B

同实施例 25B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化剂, 编号 PC-9B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 34A

同实施例 25A, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化剂, 编号 PC-10A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 34B

同实施例 25B, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化剂, 编号 PC-10B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 35A

同实施例 25A, 区别在于使用含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A (35 重量%)、PSRY (10 重量%)、高岭土 (18 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 3 (22 重量%)、拟薄水铝石 (10 重量%)、铝溶胶 (5 重量%) 制得催化剂, 编号 PC-11A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 35B

同实施例 35A, 区别在于 PZ-1A 用 PZ-1B 替代。制得催化剂, 编号 PC-11B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 35A

同实施例 35A, 区别在于 PZ-1A 用 DZ-1A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-11A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 35B

同实施例 35A, 区别在于 PZ-1A 用 DZ-1B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-11B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 36A

同实施例 25A, 区别在于使用含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-2A (30 重量%)、PSRY (16 重量%)、高岭土 (22 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 4 (16 重量%)、拟薄水铝石 (6 重量%)、硅溶胶 (10 重量%) 制得催化剂, 编号 PC-12A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 36B

同实施例 36A, 区别在于 PZ-2A 用 PZ-2B 替代。制得催化剂, 编号 PC-12B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 36A

同实施例 36A, 区别在于 PZ-2A 用 DZ-2A 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-12A。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

对比例 36B

同实施例 36A, 区别在于 PZ-2A 用 DZ-2B 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-12B。评价同实施例 25A, 结果见表 14。

实施例 37A

将粘结剂铝溶胶, 与高岭土混合, 并用脱阳离子水将其制成固含量为 30 重量%的浆液, 搅拌均匀, 用盐酸将浆液 pH 值调至 2.8, 于 55°C 下静置老化 1 小时后加入实施例 1A 制备的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛 PZ-1A 和 Y 型分子筛 (PSRY) 形成催化剂浆液 (固含量为 35% 重量), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时, 再在 60°C 下用硫酸铵洗涤 (其中, 硫酸铵: 微球催化剂: 水=0.5:1:10) 至氧化钠含量小于 0.25 重量%, 接着用去离

子水淋洗并过滤，之后再于 110℃ 下烘干，得到催化剂，编号 PC-13A。催化剂配比为含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛 PZ-1A40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 25%、铝溶胶(以 Al₂O₃ 计)25%。评价同实施例 25A，结果见表 14。

实施例 37B

同实施例 37A，区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用 PZ-1B 替代。制得催化剂样品，编号 PC-13B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 37A

同实施例 37A，区别在于其中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-13A。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 37B

同实施例 37A，区别在于其中的含磷的多级孔分子筛 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-13B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

实施例 38A

同实施例 25A，区别在于其中的 Y 型分子筛为 HRY-1。制得催化剂样品，编号 PC-14A。评价同实施例 25A，结果见表 14。

实施例 38B

同实施例 25B，区别在于其中的 Y 型分子筛为 HRY-1。制得催化剂样品，编号 PC-14B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 38A

同实施例 38A，区别在于其中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-14A。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 38B

同实施例 38A，区别在于其中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-14B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

实施例 39A

同实施例 25A，区别在于其中的 PSRY 分子筛以 USY 替换。制得催化剂样品，编号 PC-15A。评价同实施例 25A，结果见表 14。

实施例 39B

同实施例 25B，区别在于其中的 PSRY 分子筛以 USY 替换。制得催化剂样品，编号 PC-15B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 39A

同实施例 39A，区别在于其中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A 用对比例 1A 的对比样品 DZ-1A 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-15A。评价同实施例 25A，结果见表 14。

对比例 39B

同实施例 39A，区别在于其中的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1A 用对比例 1B 的对比样品 DZ-1B 替代。制得催化剂对比样品，编号 DC-15B。评价同实施例 25A，结果见表 14。

表 14

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率	催化剂中平衡剂含量
----	-----	------	------	-----------

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率	催化剂中平衡剂含量
空白测试例	18.54	1.39	8.05	100%平衡剂
实施例 25A	33.54	3.68	14.63	90%平衡剂
对比例 25A	22.69	2.93	10.32	90%平衡剂
实施例 25B	35.87	4.01	16.43	90%平衡剂
对比例 25B	24.69	3.13	10.98	90%平衡剂
实施例 26A	34.69	3.92	15.73	90%平衡剂
对比例 26A	25.45	3.12	11.02	90%平衡剂
实施例 26B	39.89	4.15	17.32	90%平衡剂
对比例 26B	27.69	3.32	11.82	90%平衡剂
实施例 27A	35.73	4.03	16.12	90%平衡剂
对比例 27A	25.9	3.21	11.45	90%平衡剂
实施例 27B	40.12	4.23	17.89	90%平衡剂
对比例 27B	28.31	3.34	12.02	90%平衡剂
实施例 28A	37.36	4.21	17.15	90%平衡剂
对比例 28A	27.46	3.74	12.16	90%平衡剂
实施例 28B	45.16	4.56	18.67	90%平衡剂
对比例 28B	29.45	3.89	12.87	90%平衡剂
实施例 29A	36.12	4.12	16.34	90%平衡剂
对比例 29A	25.8	3.65	11.45	90%平衡剂
实施例 29B	41.43	4.34	17.59	90%平衡剂
对比例 29B	27.31	3.72	11.98	90%平衡剂
实施例 30A	35.16	4.01	16.02	90%平衡剂
对比例 30A	24.68	3.43	10.87	90%平衡剂
实施例 30B	38.53	4.12	17.11	90%平衡剂
对比例 30B	26.45	3.63	11.21	90%平衡剂
实施例 31A	34.87	3.89	15.74	90%平衡剂
对比例 31A	23.87	3.21	10.14	90%平衡剂
实施例 31B	37.59	4.01	17.02	90%平衡剂
对比例 31B	26.12	3.45	11.04	90%平衡剂
实施例 32A	32.54	3.34	13.58	90%平衡剂
实施例 32B	34.69	3.87	15.89	90%平衡剂
实施例 33A	33.12	3.54	14.12	90%平衡剂
实施例 33B	35.12	3.89	15.79	90%平衡剂
实施例 34A	32.9	3.45	13.89	90%平衡剂
实施例 34B	34.89	3.45	15.17	90%平衡剂
实施例 35A	30.19	3.22	12.44	90%平衡剂
对比例 35A	20.42	2.56	8.77	90%平衡剂
实施例 35B	32.28	3.51	13.97	90%平衡剂
对比例 35B	22.22	2.74	9.33	90%平衡剂
实施例 36A	31.22	3.43	13.37	90%平衡剂
对比例 36A	22.91	2.73	9.37	90%平衡剂

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率	催化剂中平衡剂含量
实施例 36B	35.9	3.63	14.72	90%平衡剂
对比例 36B	24.92	2.91	10.05	90%平衡剂
实施例 37A	32.2	3.46	13.61	90%平衡剂
对比例 37A	21.78	2.75	9.6	90%平衡剂
实施例 37B	34.44	3.77	15.28	90%平衡剂
对比例 37B	23.7	2.94	10.21	90%平衡剂
实施例 38A	34.55	3.75	15.22	90%平衡剂
对比例 38A	23.37	2.99	10.73	90%平衡剂
实施例 38B	36.95	4.09	17.09	90%平衡剂
对比例 38B	25.43	3.19	11.42	90%平衡剂
实施例 39A	31.86	3.42	13.46	90%平衡剂
对比例 39A	21.56	2.72	9.49	90%平衡剂
实施例 39B	34.08	3.73	15.12	90%平衡剂
对比例 39B	23.46	2.91	10.1	90%平衡剂

以下实施例提供本发明的催化裂解助剂，以下对比例说明催化裂解对比助剂。

实施例 12C

取实施例 1C 制备的磷改性分子筛 PZ-1C、高岭土和拟薄水铝石，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，然后加入实施例 8 制备的磷铝无机粘结剂粘结剂 1，搅拌 30 分钟后，将得到的浆液喷雾干燥，得到微球，将微球于 500°C 下焙烧 1 小时，制得催化裂解助剂样品，编号 PA-1C，其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、粘结剂 1 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 12C 所制备的催化裂解助剂 PA-1C 进行反应性能评价，以说明本公开提供的催化裂解助剂的催化裂解反应效果。

将助剂 PA-1C 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 PA-1C 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)以 10:90 的比例混合。将平衡剂和助剂的混合物装入固定床微反反应器中，对表 12 所示原料油进行催化裂解，评价条件为反应温度 620°C，再生温度 620°C，剂油比 3.2。表 15 给出反应结果，其中包括了空白测试剂。

实施例 12D

同实施例 12C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 1D 制备的磷改性分子筛 PZ-1D 替代。制得催化裂解助剂样品，编号 PA-1D。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 12C

同实施例 12C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化裂解助剂对比样品，编号 DA-1C。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 12D

同实施例 12C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比

样品DZ-1D替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号DA-1D。评价同实施例12C,结果见表15。

实施例13C

同实施例12C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-1C用实施例2C制备的磷改性分子筛PZ-2C替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-2C。评价同实施例12C,结果见表15。

实施例13D

同实施例13C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-2C用实施例2D制备的磷改性分子筛PZ-2D替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-2D。评价同实施例13C,结果见表15。

对比例13C

同实施例13C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-2C用对比例2C的对比样品DZ-2C替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号DA-2C。评价同实施例13C,结果见表15。

对比例13D

同实施例13C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-2C用对比例2D的对比样品DZ-2D替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号DA-2D。评价同实施例13C,结果见表15。

实施例14C

同实施例12C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-1C用实施例3C制备的磷改性分子筛PZ-3C替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-3C。评价同实施例12C,结果见表15。

实施例14D

同实施例14C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-3C用实施例3D制备的磷改性分子筛PZ-3D替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-3D。评价同实施例14C,结果见表15。

对比例14C

同实施例14C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-3C用对比例3C的对比样品DZ-3C替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号DA-3C。评价同实施例14C,结果见表15。

对比例14D

同实施例14C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-3C用对比例3D的对比样品DZ-3D替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号DA-3D。评价同实施例14C,结果见表15。

实施例15C

同实施例12C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-1C用实施例4C制备的磷改性分子筛PZ-4C替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-4C。评价同实施例12C,结果见表15。

实施例15D

同实施例15C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-4C用实施例4D制备的磷改性分子筛PZ-4D替代。制得催化裂解助剂样品,编号PA-4D。评价同实施例15C,结果见表15。

对比例15C

同实施例15C,区别在于其中的磷改性分子筛PZ-4C用对比例2C的对比样

品 DZ-4C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-4C。评价同实施例 15C, 结果见表 15。

对比例 15D

同实施例 15C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-4C 用对比例 4D 的对比样品 DZ-4D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-4D。评价同实施例 15C, 结果见表 15。

实施例 16C

同实施例 12C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 5C 制备的磷改性分子筛 PZ-5C 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-5C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 16D

同实施例 16C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用实施例 5D 制备的磷改性分子筛 PZ-5D 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-5D。评价同实施例 16C, 结果见表 15。

对比例 16C

同实施例 16C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用对比例 5C 的对比样品 DZ-5C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-5C。评价同实施例 16C, 结果见表 15。

对比例 16D

同实施例 16C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用对比例 5D 的对比样品 DZ-5D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-5D。评价同实施例 16C, 结果见表 15。

实施例 17C

同实施例 12C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 6C 制备的磷改性分子筛 PZ-6C 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-6C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 17D

同实施例 17C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用实施例 6D 制备的磷改性分子筛 PZ-6D 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-6D。评价同实施例 17C, 结果见表 15。

对比例 17C

同实施例 17C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用对比例 6C 的对比样品 DZ-6C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-6C。评价同实施例 17C, 结果见表 15。

对比例 17D

同实施例 17C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用对比例 6D 的对比样品 DZ-6D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-6D。评价同实施例 17C, 结果见表 15。

实施例 18C

同实施例 12C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 7C 制备的磷改性分子筛 PZ-7C 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-7C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 18D

同实施例 18C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用实施例 7D 制备的

磷改性分子筛 PZ-7D 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PA-7D。评价同实施例 18C, 结果见表 15。

对比例 18C

同实施例 18C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用对比例 7C 的对比样品 DZ-7C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-7C。评价同实施例 18C, 结果见表 15。

对比例 18D

同实施例 18C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用对比例 7D 的对比样品 DZ-7D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-7D。评价同实施例 18C, 结果见表 15。

实施例 19C

同实施例 12C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-8C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 19D

同实施例 12D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-8D。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 20C

同实施例 12C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-9C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 20D

同实施例 12D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-9D。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 21C

同实施例 12C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-10C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 21D

同实施例 12D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-10D。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 22C

同实施例 12C, 区别在于使用磷改性 ZSM-5 分子筛样品 PZ-1C(45 重量%)、高岭土(18 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 3(22 重量%)、拟薄水铝石(10 重量%)、铝溶胶(5 重量%)制得催化裂解助剂, 编号 PA-11C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 22D

同实施例 22C, 区别在于 PZ-1C 用 PZ-1D 替代。制得催化裂解助剂, 编号 PA-11D。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

对比例 22C

同实施例 22C, 区别在于 PZ-1C 用 DZ-1C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-11C。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

对比例 22D

同实施例 22C, 区别在于 PZ-1C 用 DZ-1D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DA-11D。评价同实施例 12C, 结果见表 15。

实施例 23C

同实施例 12C, 区别在于使用磷改性 ZSM-分子筛样品 PZ-2C(40 重量%)、

高岭土（24 重量%）、磷铝无机粘结剂粘结剂 4（20 重量%）、拟薄水铝石（6 重量%）、硅溶胶（10 重量%）制得催化裂解助剂，编号 PA-12C。评价同实施例 12C，结果见表 15。

实施例 23D

同实施例 23C，区别在于 PZ-2C 用 PZ-2D 替代。制得催化裂解助剂，编号 PA-12D。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 23C

同实施例 23C，区别在于 PZ-2C 用 DZ-2C 替代。制得催化裂解助剂对比样品，编号 DA-12C。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 23D

同实施例 23C，区别在于 PZ-2C 用 DZ-2D 替代。制得催化裂解助剂对比样品，编号 DA-12D。评价同实施例 12C，结果见表 15。

实施例 24C

将粘结剂铝溶胶与高岭土混合，并用脱阳离子水将其制成固含量为 30 重量%的浆液，搅拌均匀，用盐酸将浆液 pH 值调至 2.8，于 55°C 下静置老化 1 小时后加入实施例 1C 制备的磷改性分子筛 PZ-1C，形成催化剂浆液（固含量为 35%重量），继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时，再在 60°C 下用硫酸铵洗涤（其中，硫酸铵：微球催化剂：水=0.5:1:10）至氧化钠含量小于 0.25 重量%，接着用去离子水淋洗并过滤，之后再于 110°C 下烘干，得到催化剂 PA-13C。其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、铝溶胶（以 Al_2O_3 计）27%。评价同实施例 12C，结果见表 15。

实施例 24D

同实施例 24C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 1D 制备的磷改性分子筛 PZ-1D 替代。制得催化裂解助剂样品，编号 PA-13D。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 24C

同实施例 24C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化裂解助剂对比样品，编号 DA-13C。评价同实施例 12C，结果见表 15。

对比例 24D

同实施例 24C，区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比样品 DZ-1D 替代。制得催化裂解助剂对比样品，编号 DA-13D。评价同实施例 12C，结果见表 15。

表 15

项目	催化剂	混合物	液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 12C	10% PA-1C	90% 平衡剂	35.63	4.01	17.87
对比例 12C	10% DA-1C	90% 平衡剂	28.79	2.98	12.81
实施例 12D	10% PA-1D	90% 平衡剂	42.56	4.89	19.86
对比例 12D	10% DA-1D	90% 平衡剂	30.02	3.15	13.78
实施例 13C	10% PA-2C	90% 平衡剂	43.15	4.68	18.69
对比例 13C	10% DA-2C	90% 平衡剂	30.5	3.14	13.84
实施例 13D	10% PA-2D	90% 平衡剂	47.52	5.21	19.48
对比例 13D	10% DA-2D	90% 平衡剂	34.1	3.58	14.62
实施例 14C	10% PA-3C	90% 平衡剂	40.12	4.45	16.84

对比例 14C	10% DA-3C	90% 平衡剂	28.91	3.1	13.12
实施例 14D	10% PA-3D	90% 平衡剂	43.68	4.89	18.15
对比例 14D	10% DA-3D	90% 平衡剂	33.75	3.42	13.98
实施例 15C	10% PA-4C	90% 平衡剂	42.13	4.51	17.49
对比例 15C	10% DA-4C	90% 平衡剂	30.89	3.26	14.26
实施例 15D	10% PA-4D	90% 平衡剂	45.87	5.01	18.42
对比例 15D	10% DA-4D	90% 平衡剂	35.03	3.47	14.89
实施例 16C	10% PA-5C	90% 平衡剂	36.75	4.01	15.16
对比例 16C	10% DA-5C	90% 平衡剂	25.17	3.42	11.03
实施例 16D	10% PA-5D	90% 平衡剂	40.13	4.36	16.84
对比例 16D	10% DA-5D	90% 平衡剂	27.2	3.64	12.35
实施例 17C	10% PA-6C	90% 平衡剂	41.49	4.24	17.14
对比例 17C	10% DA-6C	90% 平衡剂	31.02	3.26	14.81
实施例 17D	10% PA-6D	90% 平衡剂	45.81	5.01	18.19
对比例 17D	10% DA-6D	90% 平衡剂	32.84	3.64	15.64
实施例 18C	10% PA-7C	90% 平衡剂	30.24	3.21	12.46
对比例 18C	10% DA-7C	90% 平衡剂	20.64	3.36	10.12
实施例 18D	10% PA-7D	90% 平衡剂	35.12	4.01	15.12
对比例 18D	10% DA-7D	90% 平衡剂	22.35	3.51	11.45
实施例 19C	10% PA-8C	90% 平衡剂	33.61	3.84	17.51
实施例 19D	10% PA-8D	90% 平衡剂	41.78	4.24	18.61
实施例 20C	10% PA-9C	90% 平衡剂	33.14	3.78	17.48
实施例 20D	10% PA-9D	90% 平衡剂	41.01	4.01	18.12
实施例 21C	10% PA-10C	90% 平衡剂	33.24	3.68	17.12
实施例 21D	10% PA-10D	90% 平衡剂	41.16	4.03	18.1
实施例 22C	10% PA-11C	90% 平衡剂	33.12	3.45	16.12
实施例 22C	10% DA-11C	90% 平衡剂	24.18	2.35	11.12
实施例 22D	10% PA-11D	90% 平衡剂	38.46	4.02	18.12
实施例 22D	10% DA-11D	90% 平衡剂	26.75	3.01	12.45
实施例 23C	10% PA-12C	90% 平衡剂	36.68	3.88	15.33
实施例 23C	10% DA-12C	90% 平衡剂	25.93	2.61	11.35
实施例 23D	10% PA-12D	90% 平衡剂	40.39	4.32	15.97
实施例 23D	10% DA-12D	90% 平衡剂	28.99	2.97	11.99
实施例 24C	10% PA-13C	90% 平衡剂	33.85	3.73	16.44
对比例 24C	10% DA-13C	90% 平衡剂	27.35	2.77	11.79
实施例 24D	10% PA-13D	90% 平衡剂	40.43	4.55	18.27
对比例 24D	10% DA-13D	90% 平衡剂	28.52	2.93	12.68
空白测试例	/	100% 平衡剂	18.54	1.39	8.05

以下实施例说明本发明的催化裂解催化剂。

实施例 25C

取实施例 1C 制备的磷改性分子筛 PZ-1C、Y 型分子筛(PSRY 分子筛)、高岭土和拟薄水铝石, 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

实施例 8 制备的磷铝无机粘结剂粘结剂 1, 搅拌 30 分钟后, 将得到的浆液喷雾干燥, 得到微球, 将微球于 500°C 下焙烧 1 小时, 得到本发明的催化裂解催化剂样品, 编号 PC-1C, 其配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 18%、粘结剂 1 为 18%、拟薄水铝石(以 Al_2O_3 计)5%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计)9%。采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入催化剂 PC-1C 进行反应性能评价, 以说明催化裂解反应效果。

将催化剂 PC-1C 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 PC-1C 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)分别 10%和 90%重量比混合。将平衡剂和催化剂混合物装入固定床微反反应器中, 对表 12 所示原料油进行催化裂解, 评价条件为反应温度 620°C, 再生温度 620°C, 剂油比 3.2。表 16 给出反应结果。

实施例 25D

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 分别用实施例 1D 制备的磷改性分子筛 PZ-1D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-1D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 25C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-1C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 25D

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比样品 DZ-1D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-1D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 26C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 2C 制备的磷改性分子筛 PZ-2C 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-2C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 26D

同实施例 26C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-2C 用实施例 2D 制备的磷改性分子筛 PZ-2D 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-2D。评价同实施例 26C, 结果见表 16。

对比例 26C

同实施例 26C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-2C 用对比例 2C 的对比样品 DZ-2C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-2C。评价同实施例 26C, 结果见表 16。

对比例 26D

同实施例 26C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-2C 用对比例 2D 的对比样品 DZ-2D 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-2D。评价同实施例 26C, 结果见表 16。

实施例 27C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 3C 制备的磷改性分子筛 PZ-3C 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-3C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 27D

同实施例 27C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-3C 用实施例 3D 制备的磷改性分子筛 PZ-3D 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 PC-3D。评价同实施例 27C, 结果见表 16。

对比例 27C

同实施例 27C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-3C 用对比例 3C 的对比样品 DZ-3C 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DC-3C。评价同实施例 27C, 结果见表 16。

对比例 27D

同实施例 27C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-3C 用对比例 3D 的对比样品 DZ-3D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-3D。评价同实施例 27C, 结果见表 16。

实施例 28C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 4C 制备的磷改性分子筛 PZ-4C 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-4C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 28D

同实施例 28C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-4C 用实施例 4D 制备的磷改性分子筛 PZ-4D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-4D。评价同实施例 28C, 结果见表 16。

对比例 28C

同实施例 28C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-4C 用对比例 4C 的对比样品 DZ-4C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-4C。评价同实施例 28C, 结果见表 16。

对比例 28D

同实施例 28C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-4C 用对比例 4D 的对比样品 DZ-4D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-4D。评价同实施例 28C, 结果见表 16。

实施例 29C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 5C 制备的磷改性分子筛 PZ-5C 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-5C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 29D

同实施例 29C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用实施例 5D 制备的磷改性分子筛 PZ-5D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-5D。评价同实施例 29C, 结果见表 16。

对比例 29C

同实施例 29C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用对比例 5C 的对比样品 DZ-5C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-5C。评价同实施例 29C, 结果见表 16。

对比例 29D

同实施例 29C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-5C 用对比例 5D 的对比样品 DZ-5D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-5D。评价同实施例 29C, 结果见表 16。

实施例 30C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 6C 制备的磷改性分子筛 PZ-6C 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-6C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 30D

同实施例 30C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用实施例 6D 制备的磷改性分子筛 PZ-6D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-6D。评价同实施例 30C, 结果见表 16。

对比例 30C

同实施例 30C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用对比例 6C 的对比样品 DZ-6C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-6C。评价同实施例 30C, 结果见表 16。

对比例 30D

同实施例 30C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-6C 用对比例 6D 的对比样品 DZ-6D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-6D。评价同实施例 30C, 结果见表 16。

实施例 31C

同实施例 25C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 7C 制备的磷改性分子筛 PZ-7C 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-7C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 31D

同实施例 31C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用实施例 7D 制备的磷改性分子筛 PZ-7D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-7D。评价同实施例 31C, 结果见表 16。

对比例 31C

同实施例 31C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用对比例 7C 的对比样品 DZ-7C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-7C。评价同实施例 31C, 结果见表 16。

对比例 31D

同实施例 31C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-7C 用对比例 7D 的对比样品 DZ-7D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-7D。评价同实施例 31C, 结果见表 16。

实施例 32C

同实施例 25C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化剂, 编号 PC-8C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 32D

同实施例 25D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 9 制备的粘结剂 2 替代。制得催化剂, 编号 PC-8D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 33C

同实施例 25C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化剂, 编号 PC-9C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 33D

同实施例 25D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 10 制备的粘结剂 3 替代。制得催化剂, 编号 PC-9D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 34C

同实施例 25C, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化剂, 编号 PC-10C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 34D

同实施例 25D, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 11 制备的粘结剂 4 替代。制得催化剂, 编号 PC-10D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 35C

同实施例 25C, 区别在于使用磷改性 ZSM-分子筛样品 PZ-1C(35 重量%)、PSRY(10 重量%)、高岭土(18 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 3(22 重量%)、拟薄水铝石(10 重量%)、铝溶胶(5 重量%)制得催化剂, 编号 PC-11C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 35D

同实施例 25C, 区别在于 PZ-1C 用 PZ-1D 替代。制得催化剂, 编号 PC-11D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 35C

同实施例 35C, 区别在于 PZ-1C 用 DZ-1C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-11C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 35D

同实施例 35C, 区别在于 PZ-1C 用 DZ-1D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-11D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 36C

同实施例 25C, 区别在于使用磷改性 ZSM-分子筛样品 PZ-2C(30 重量%)、PSRY(16 重量%)、高岭土(22 重量%)、磷铝无机粘结剂粘结剂 4(16 重量%)、拟薄水铝石(6 重量%)、硅溶胶(10 重量%)制得催化剂, 编号 PC-12C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 36D

同实施例 36C, 区别在于 PZ-2C 用 PZ-2D 替代。制得催化剂, 编号 PC-12D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 36C

同实施例 36C, 区别在于 PZ-2C 用 DZ-2C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-12C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 36D

同实施例 36C, 区别在于 PZ-2C 用 DZ-2D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-12D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 37C

将粘结剂铝溶胶, 与高岭土混合, 并用脱阳离子水将其制成固含量为 30 重量%的浆液, 搅拌均匀, 用盐酸将浆液 pH 值调至 2.8, 于 55°C 下静置老化 1 小时后加入实施例 1C 制备的磷改性 ZSM-5 分子筛 PZ-1C 和 Y 型分子筛(PSRY)形成催化剂浆液(固含量为 35%重量), 继续搅拌后喷雾干燥制成微球催化剂。然后将微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时, 再在 60°C 下用硫酸铵洗涤(其中, 硫酸铵: 微球催化剂: 水=0.5:1:10)至氧化钠含量小于 0.25 重量%, 接着用去离子水淋洗并过滤, 之后再于 110°C 下烘干, 得到催化剂, 编号 PC-13C。催化剂配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 PZ-1C40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 25%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计)25%。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 37D

同实施例 37C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用实施例 1D 制备的磷改性分子筛 PZ-1D 替代。制得催化剂样品, 编号 PC-13D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 37C

同实施例 37C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-13C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 37D

同实施例 37C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比样品 DZ-1D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-13D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 38C

同实施例 25C, 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 PC-14C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 38D

同实施例 25D, 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 PC-14D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 38C

同实施例 38C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-14C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 38D

同实施例 38C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比样品 DZ-1D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-14D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 39C

同实施例 25C, 区别在于其中的 Y 型分子筛(PSRY)以 USY 替换。制得催化剂样品, 编号 PC-15C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

实施例 39D

同实施例 25D, 区别在于其中的 Y 型分子筛(PSRY)以 USY 替换。制得催化剂样品, 编号 PC-15D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 39C

同实施例 39C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1C 的对比样品 DZ-1C 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-15C。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

对比例 39D

同实施例 39C, 区别在于其中的磷改性分子筛 PZ-1C 用对比例 1D 的对比样品 DZ-1D 替代。制得催化剂对比样品, 编号 DC-15D。评价同实施例 25C, 结果见表 16。

表 16

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率
空白测试例	18.54	1.39	8.05
实施例 25C	32.7	3.47	13.62
对比例 25C	22.12	2.76	9.61

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 25D	34.97	3.78	15.3
对比例 25D	24.07	2.95	10.22
实施例 26C	36.26	3.83	15.42
对比例 26C	24.53	3.05	10.88
实施例 26D	38.78	4.18	17.32
对比例 26D	26.69	3.26	11.57
实施例 27C	33.92	3.72	14.8
对比例 27C	21.29	2.75	9.68
实施例 27D	35.48	3.97	16.25
对比例 27D	23.5	2.98	10.45
实施例 28C	35.83	3.93	15.63
对比例 28C	20.73	2.68	9.43
实施例 28D	37.43	4.18	17.14
对比例 28D	23.5	2.98	10.45
实施例 29C	32.4	3.55	14.13
对比例 29C	21.85	2.82	9.94
实施例 29D	33.53	3.75	15.36
对比例 29D	23.8	3.02	10.58
实施例 30C	33.54	3.68	14.63
对比例 30C	20.45	2.64	9.3
实施例 30D	34.7	3.88	15.89
对比例 30D	23.2	2.94	10.32
实施例 31C	31.25	3.43	13.63
对比例 31C	19.89	2.57	9.05
实施例 31D	33.14	3.7	15.18
对比例 31D	22.01	2.79	9.79
实施例 32C	31.76	3.21	12.89
实施例 32D	33.86	3.72	15.08
实施例 33C	32.33	3.41	13.4
实施例 33D	34.28	3.74	14.98
实施例 34C	32.11	3.32	13.18
实施例 34D	34.05	3.32	14.4
对比例 35C	19.99	2.46	8.31
实施例 35C	29.56	3.09	11.78
对比例 35D	21.75	2.63	8.84
实施例 35D	31.6	3.37	13.23
对比例 36C	22.43	2.62	8.87
实施例 36C	30.56	3.3	12.66
对比例 36D	24.4	2.8	9.52
实施例 36D	35.15	3.49	13.94
实施例 37C	31.52	3.33	12.89

项目	液化气	乙烯产率	丙烯产率
对比例 37C	21.32	2.64	9.09
实施例 37D	33.72	3.62	14.47
对比例 37D	23.2	2.83	9.67
实施例 38C	33.82	3.6	14.41
对比例 38C	22.88	2.87	10.16
实施例 38D	36.17	3.93	16.18
对比例 38D	24.9	3.07	10.81
实施例 39C	31.19	3.29	12.75
对比例 39C	21.11	2.61	8.99
实施例 39D	33.36	3.58	14.32
对比例 39D	22.97	2.8	9.56

表 17

原料	石脑油
密度(20°C)/(g.m ⁻³)	735.8
蒸气压/kPa	32
质量族组成/%	
链烷烃	51.01
正构烷烃	29.40
环烷烃	38.24
烯烃	0.12
芳烃	10.52
馏程/°C	
初馏	45.5
5%	72.5
10%	86.7
30%	106.5
50%	120.0
70%	132.7
90%	148.5
95%	155.2
终馏点	166.5

实施例 40A 和实施例 40B

实施例 40A 和实施例 40B 分别采用实施例 12A 和实施例 12B 的裂解助剂 PA-1A 和 PA-1B。催化裂解的原料油为表 17 所示的石脑油。

评价条件为反应温度 620°C，再生温度 620°C，剂油比 3.2。

表 18 给出了各个含催化裂解助剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 40A 和对比例 40B

同实施例 40A，区别在于分别采用对比例 12A 和对比例 12B 的催化裂解对比助剂 DA-1A 和 DA-1B。

表 18 给出了各个含催化裂解助剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

表 18

	催化剂混合物	裂解气产品产率/重量%
--	--------	-------------

			液化气	丙烯产率
空白测试例	/	100%平衡剂	69.13	8.42
实施例 40A	10% PA-1A	90%平衡剂	83.12	15.64
实施例 40B	10% PA-1B	90%平衡剂	87.96	16.89
对比例 40A	10% DA-1A	90%平衡剂	75.31	10.76
对比例 40B	10% DA-1B	90%平衡剂	78.01	12.05

实施例 41A 和实施例 41B

实施例 41A 和实施例 41B 分别采用实施例 25A 和实施例 25B 的催化剂 PC-1A 和 PC-1B。催化裂解的原料油为表 17 所示的石脑油。

评价条件为反应温度 620°C，再生温度 620°C，剂油比 3.2。

表 19 给出了各个含催化裂解助剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 41A 和对比例 41B

同实施例 41A，区别在于分别采用对比例 25A 和对比例 25B 的催化对比剂 DC-1A 和 DC-1B。

表 19 给出了各个含催化裂解助剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

表 19

	裂解气产品产率/重量%	
	液化气	丙烯产率
空白测试例	69.13	8.42
实施例 41A	81.67	14.45
实施例 41B	84.23	14.98
对比例 41A	73.12	11.23
对比例 41B	74.65	11.97

表 19 评价数据显示出对不同原料油进行催化裂解，含有实施例浸渍法改性的磷改性 ZSM-5 分子筛的催化剂表现出优异多产液化气同时富产低碳烯烃性能，其中含有对比例浸渍法改性的分子筛的催化剂则液化气及低碳烯烃收率明显偏低。

实施例 40C 和实施例 40D

实施例 40C 和实施例 40D 分别采用实施例 12C 和实施例 12D 的催化裂解助剂 PA-1C 和 PA-1D。催化裂解的原料油为表 17 所示的石脑油。

评价条件为反应温度 620°C，再生温度 620°C，剂油比 3.2。

表 20 给出了各个含催化裂解助剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 40C 和对比例 40D

同实施例 40C，区别在于分别采用对比例 12C 和对比例 12D 的催化裂解对比助剂 DA-1C 和 DA-1D。

各个含催化裂解助剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果表 20。

表 20

	催化剂混合物		裂解气产品产率/重量%	
			液化气	丙烯产率
空白测试例	/	100%平衡剂	69.13	8.42
实施例 40C	10% PA-1C	90%平衡剂	80.32	14.1
实施例 40D	10% PA-1D	90%平衡剂	85.42	15.36

对比例 40C	10% DA-1C	90%平衡剂	73.16	9.98
对比例 40D	10% DA-1D	90%平衡剂	75.46	10.68

实施例 41C 和实施例 41D

实施例 41C 和实施例 41D 分别采用实施例 25C 和实施例 25D 的催化剂 PC-1C 和 PC-1D。催化裂解的原料油为表 17 所示的石脑油。

评价条件为反应温度 620℃，再生温度 620℃，剂油比 3.2。

表 21 给出了各个含催化裂解助剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 41C 和对比例 41D

同实施例 41C，区别在于分别采用对比例 25C 和对比例 25D 的催化对比剂 DC-1C 和 DC-1D。

各个含催化裂解助剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果表 21。
表 21

	裂解气产品产率/重量%	
	液化气	丙烯产率
空白测试例	69.13	8.42
实施例 41C	79.95	13.89
实施例 41D	82.46	14.40
对比例 41C	71.58	10.79
对比例 41D	73.08	11.50

表 21 评价数据显示出对不同原料油进行催化裂解，含有实施例浸渍法改性的磷改性 ZSM-5 分子筛的催化剂表现出优异多产液化气同时富产低碳烯烃性能，其中含有对比例浸渍法改性的分子筛的催化剂则液化气及低碳烯烃收率明显偏低。

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

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，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

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