

权 利 要 求

1. 一种磷改性 MFI 结构分子筛，其特征在于，该分子筛的 K 值满足： $70\% \leq K \leq 90\%$ ；例如， $75\% \leq K \leq 90\%$ ；进一步地，例如， $78\% \leq K \leq 85\%$ ；

其中，所述的 $K = P1/P2 \times 100\%$ ，

P1 表示采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 0-2nm 内、100 平方纳米区域面积内的磷质量含量，

P2 表示采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 5-10nm 厚度区间 100 平方纳米区域面积内的磷质量含量。

2. 根据前述权利要求中任一项的分子筛，其中，磷的含量以 P_2O_5 计与氧化铝的摩尔比值 ≥ 0.01 ；例如， ≥ 0.2 ；进一步地，例如， ≥ 0.3 ；更进一步地，例如，0.4-0.7。

3. 根据前述权利要求中任一项的分子筛，其中，所述的磷改性 MFI 结构分子筛是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛。

4. 根据前述权利要求中任一项的分子筛，所述的微孔 ZSM-5 分子筛，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、例如，20-200。

5. 根据前述权利要求中任一项的分子筛，所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，其介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、例如，20-200。

6. 一种催化裂解助剂，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%、例如，8-60 重量%的前述权利要求中任一项所述的磷改性 MFI 结构分子筛、1-40 重量%的粘结剂和 0-65 重量%、例如 5-55 重量%的第二粘土。

7. 一种含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解催化剂，以催化剂的干基为基准，所述催化裂解催化剂含有 1-25 重量%的 Y 型分子筛、以 5-50 重量%的前述权利要求中任一项所述的磷改性 MFI 结构分子筛、1-60 重量%的无机粘结剂和可选加入的 0-60 重量%的第二粘土。

8. 根据前述权利要求中任一项的催化裂解助剂或催化裂解催化剂，其中，所述的粘结剂或所述的无机粘结剂包括磷铝无机粘结剂和/或其他无机粘结剂，

例如，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，进一步地，例如，所述的第一粘土选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石和硅藻土；进一步例如，所述的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%；

例如，所述的第二粘土选自高岭土、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；

例如,所述的其他无机粘结剂选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃;

9. 根据前述权利要求中任一项所述的催化裂解催化剂,其中,所述Y型分子筛包括PSRY分子筛、PSRY-S分子筛、含稀土的PSRY分子筛、含稀土的PSRY-S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。

10. 制备前述权利要求中任一项的磷改性MFI结构分子筛的方法,其特征在于用浸渍法获得的,包括:使温度为40-150°C、例如50-150°C、进一步地,例如70-130°C的含磷化合物的水溶液与40-150°C、例如50-150°C、进一步地,例如70-130°C的MFI结构分子筛在基本相同的温度下混合接触至少0.1小时、干燥后在200-600°C、空气或水蒸气气氛下焙烧至少0.1小时;或者,将含磷化合物、MFI结构分子筛和水混合打浆后调温到40-150°C、例如50-150°C、进一步地,例如70-130°C保持至少0.1小时、干燥后在200-600°C、空气或水蒸气气氛下焙烧至少0.1小时。

11. 根据前述权利要求中任一项的制备磷改性MFI结构分子筛的方法,其中,所述的含磷化合物选自有机磷化合物和/或无机磷化合物;例如,所述的有机磷化合物选自磷酸三甲酯、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,所述的无机磷化合物选自磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸硼。

12. 根据前述权利要求中任一项的制备磷改性MFI结构分子筛的方法,其中,所述的含磷化合物以磷计(以氧化物计)、MFI结构分子筛(例如氢型ZSM-5分子筛)以铝计(以氧化物计),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,二者的摩尔比值为0.2-1.5。

13. 根据前述权利要求中任一项的制备磷改性MFI结构分子筛的方法,其中,所述的含磷化合物为磷酸硼与选自磷酸三甲酯、三苯基磷、三甲基亚磷酸酯、磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵之一或多种的混合物,所述混合物中,磷酸硼重量占比为10%-80%,例如磷酸硼重量占比为20%-40%。

14. 根据前述权利要求中任一项的制备磷改性MFI结构分子筛的方法,其中,所述的接触,水筛重量比为0.5-1,时间为0.5-40小时。

15. 根据前述权利要求中任一项的制备磷改性MFI结构分子筛的方法,其中,所述的焙烧是在450-550°C、水蒸汽气氛下进行。

16. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂解助剂的方法,该方法包括,将磷改性MFI结构分子筛、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。

17. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其中,所述的粘结剂包括或者为磷铝无机粘结剂。

18. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其中,所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;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%、或 10-30 重量%、或 15-35 重量%或 20-40 重量%的铝组分、以 P_2O_5 计 45-90 重量%,例如 45-80 重量%、或 50-75 重量%或 60-80 重量%的磷组分以及以干基计大于 0 且不超过 40 重量%、例如 8-35 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、例如 1.2-6.0、进一步地,例如 2.0-5.0, pH 为 1-3.5、例如 2.0-3.0, 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。

19. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其中,所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石、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。

20. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其中,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%的其他无机粘结剂。

21. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,其中,所述其他无机粘结剂还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。

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

23. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法,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。

24. 一种制备前述权利要求中任一项的催化裂解催化剂的方法,该方法包括,将 Y 型分子筛、前述权利要求中任一项的磷改性 MFI 结构分子筛、无机粘结剂与可选加入的第二粘土混合打浆并经喷雾干燥后得到所述催化裂解催化剂。

25. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法,其中,所述的无机粘结剂包括或者为磷铝无机粘结剂。

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

27. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其中, 所述的第二粘土为选自高岭土、海泡石、凹凸棒石、累托石、蒙脱石、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。

28. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其中, 以所述催化裂解催化剂为基准, 所述无机粘结剂包括以干基计 3-39 重量%的所述磷铝无机粘结剂和以干基计 1-30 重量%的所述其他无机粘结剂, 所述的其他无机粘结剂选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种。

29. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 其中, 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。

30. 根据前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法, 该方法还包括: 采用如下步骤制备所述含第一粘土的磷铝无机粘结剂: 将氧化铝源、所述第一粘土与水打浆分散成固含量为 5-48 重量%的浆液; 其中所述的氧化铝源为能被酸胶溶的氢氧化铝和/或氧化铝, 相对于 10-40 重量份, 例如 15-40 重量份的以 Al_2O_3 计的氧化铝源, 以干基重量计的所述第一粘土的用量大于 0 重量份且不超过 40 重量份; 搅拌下按照 $\text{P/Al}=1-6$ 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。

31. 采用前述权利要求中任一项的制备催化裂解助剂的方法得到的催化裂解助剂。

32. 采用前述权利要求中任一项的制备催化裂解催化剂的方法得到的催化裂解催化剂。

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

34. 根据前述权利要求中任一项的烃油催化裂解的方法, 其中, 该方法包括: 在所述催化裂解条件下, 使所述烃油与含有前述权利要求中任一项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; 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%。

35. 根据前述权利要求中任一项的烃油催化裂解的方法, 其中, 所述催化裂解条件包括: 反应温度为 500-800°C; 所述烃油选自原油、石脑油、汽油、常压渣油、减压渣油、常压蜡油、减压蜡油、直馏蜡油、丙烷轻/重脱油、焦化蜡油和煤液化产物中的一种或几种。