

磷改性 MFI 结构分子筛、含磷改性 MFI 结构分子筛的 催化裂解助剂和催化裂解催化剂、及其制备方法

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 202010283498.2 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 28 日的申请号为 202011169092.8 的中国专利申请、申请日为 2020 年 10 月 29 日的申请号为 202011175729.4 的中国专利申请的权利，上述申请的全部内容引入本文中作为参考。

技术领域

本发明涉及一种磷改性的 MFI 结构分子筛、一种含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解助剂、和一种含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解催化剂，本发明还涉及磷改性的 MFI 结构分子筛、含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解助剂、和含磷改性 MFI 结构分子筛的催化裂解催化剂的制备方法；本发明还涉及催化裂解助剂和催化裂解催化剂在烃油催化裂解中的应用。

背景技术

具有 MFI 骨架结构的分子筛的典型代表为 ZSM-5 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 分子筛由于具有独特的孔道结构，并有良好的择形催化和异构化性能、高热和水热稳定性、高比表面积、宽硅铝比变化范围、独特的表面酸性和较低结碳量的特点，被广泛用作催化剂和催化剂载体，并成功用于烷基化、异构化、歧化、催化裂解、甲醇制汽油、甲醇制烯烃等生产工艺中。ZSM-5 分子筛被引入到催化裂解和碳四烃催化裂解中，表现出优异的催化性能，利用其分子筛择形性可以大幅度提高低碳烯烃的产率。

自从 1983 年起，ZSM-5 分子筛作为催化裂解辛烷值助剂/催化剂开始应用于催化裂解工艺，旨在提高催化裂解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。

HZSM-5 分子筛虽然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。常规添加剂通常含有经磷活化的 ZSM-5，其使初级裂解产物(例如汽油烯烃)选择性转化成 C3 和 C4 烯烃。ZSM-5 分子筛在合成后引入适量的无机磷化合物改性，可在苛刻的水热条件下稳定骨架铝。

CN106994364A 公开了一种磷改性 ZSM-5 分子筛的方法，该方法是先以选自磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵和磷酸铵中的一种或多种的含磷化合物与高碱金属离子含量的 ZSM-5 分子筛混合得到具有磷以 P_2O_5 计、至少 0.1wt% 的载持量的混合物，混合物经干燥、焙烧，再进行铵交步骤和水洗步骤，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 ZSM-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合物对(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合物用于对(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 ZSM-5 分子筛的水热稳定性,进一步提高裂解活性。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种不同于现有技术的磷改性 MFI 结构分子筛,该分子筛的磷物种的分散度高,从而当应用于石油烃催化裂解反应时能够获得优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率,同时获得较高的液化气收率。本发明的又一个目的是提供一种基于磷物种高分散度的磷改性 ZSM-5 分子筛作为活性组分的催化裂解助剂,从而在石油烃催化裂解反应中能够获得优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率,同时获得较高的液化气收率。本发明的另一个目的是提供一种基于磷物种高分散度的磷改性 MFI 结构分子筛作为活性组分之一的催化裂解催化剂,从而在石油烃催化裂解反应中能够获得优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率,同时获得较高的液化气收率。本发明的另一个目的是提供上述磷改性 MFI 结构分子筛、上述催化裂解助剂和上述催化裂解催化剂的制备方法。本发明的又一个目的是提供上述催化裂解助剂和上述催化裂解催化剂的应用。

为了实现上述目的,本发明提供了一种磷改性 MFI 结构分子筛,其特征在于,该分子筛的 K 值满足: $70\% \leq K \leq 90\%$,所述的 $K = \frac{\text{采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 5-10\text{nm 厚度区间 } 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}}{\text{采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 0-2\text{nm 内、} 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}} \times 100\%$,其中通过使用 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器,计数率及计数时间,一般累计计数大于 10^5 ,计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS,计数时间为 10~100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

在上述的磷改性 MFI 结构分子筛中，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；上述的磷改性 MFI 结构分子筛可以是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛，磷以 P_2O_5 计、至少 0.1wt% 的载持量，其中对于所述的微孔 ZSM-5 分子筛来说，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、例如，20-200；对于所述的多级孔 ZSM-5 分子筛来说，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如，20-200。

为了实现上述目的，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 5-75 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛；其中，所述的磷改性 MFI 结构分子筛，其 K 值满足： $70\% \leq K \leq 90\%$ ；例如， $75\% \leq K \leq 90\%$ ；进一步地，例如， $78\% \leq K \leq 85\%$ ，所述的 $K = [\text{采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 5-10nm 厚度区间 100 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] / [\text{采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 0-2nm 内、100 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] \times 100\%$ ，其中通过使用 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 $AlK\alpha$ 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器，计数率及计数时间，一般累计计数大于 10^5 ，计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS，计数时间为 10~100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

在上述的磷改性 MFI 结构分子筛中，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；上述的磷改性 MFI 结构分子筛可以是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛，磷以 P_2O_5 计、至少 0.1wt% 的载持量，其中对于所述的微孔 ZSM-5 分子筛来说，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、例如，20-200；对于所述的多级孔 ZSM-5 分子筛来说，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如，20-200；

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，催化裂解助剂还可以含有 1-40 重量%的粘结剂和 0-65 重量%的第二粘土。所述的粘结剂含有磷铝无机粘结剂。所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂。

为了实现上述目的，本发明提供了一种含磷改性 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、5-50 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛、1-60 重量%的无机粘结剂和可选加入的 0-60 重量%的第二粘土，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；所述的磷改性 MFI 结构分子筛，其 K 值满足： $70\% \leq K \leq 90\%$ ；例如， $75\% \leq K \leq 90\%$ ；进一步地，例如， $78\% \leq K \leq 85\%$ ，所述的 $K = [\text{采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 5-10nm 厚度区间 100 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] / [\text{采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 0-2nm 内、100 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] \times 100\%$ ，其中通过使用 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 $AlK\alpha$ 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器，计数率及计数时间，一般累计计数大于 10^5 ，计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS，计数时间为 10~100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

在上述的磷改性 MFI 结构分子筛中，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；上述的磷改性 MFI 结构分子筛可以是微孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 ZSM-5 分子筛，磷以 P_2O_5 计、至少 0.1wt% 的载持量，其中对于所述的微孔 ZSM-5 分子筛来说，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 15-1000、例如，20-200；对于所述的多级孔 ZSM-5 分子筛来说，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如，20-200；

在上述的催化裂解催化剂中，所述的 Y 型分子筛可以包括 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；例如，所述的无机粘结剂含有磷铝无机粘结剂；进一步地，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。

为了实现上述目的，本发明提供了磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，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(例如，升温到)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。

在所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法中，所述的 MFI 结构分子筛可以是氢型微孔 ZSM-5 分子筛，氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。它们是经铵交换降钠至 $Na_2O < 0.1wt\%$ 后得到的，硅铝比（氧化硅与氧化铝的摩尔比）范围 ≥ 10 ，通常在 10-200。

在所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法中，所述的含磷化合物以磷计（以氧化物计）、所述的 MFI 结构分子筛(例如，氢型 ZSM-5 分子筛或氢型多级孔 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。所述的含磷化合物选自有机磷化合物，如磷酸三甲酯、三苯基磷、三甲基亚磷酸酯、四丁基溴化磷、四丁基氯化磷、四丁基氢氧化物、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等，无机磷化合物，如磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸硼中之一或其混合物等。发明人发现，当以磷酸硼作为含磷化合物之一并且采用 300-500°C 水热焙烧时，磷在分子筛中具有更好的分散度，因此，例如含磷化合物的组合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、磷酸铵的混合物。所述含磷酸硼的混合物中，磷酸硼重量占比为 10%-80%、例如 20%-40%、进一步地，例如 25%-35%。

在所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法中，所述的接触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 的氢型 MFI 结构分子筛在基本相同的温度下接触至少 0.1 小时。接触例如是在 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，可以获得更好的效果，即磷物种分散更好，磷更容易迁移至氢型 MFI 结构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 MFI 结构分子筛各自具有

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 $75-85^{\circ}\text{C}$ 。

在所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法中,所述的接触还可以是将含磷化合物、(氢型)MFI 结构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,所述的含磷化合物、氢型 MFI 结构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。所述的接触,水筛重量比为 0.5-1,时间为 0.5-40 小时。所述的焙烧例如是在 $450-550^{\circ}\text{C}$ 、水蒸汽气氛下进行。

本发明通过促进磷物种与 MFI 结构分子筛骨架铝配位,从而提高磷改性分子筛的水热稳定性。在正十四烷烃裂解中,本发明的含磷 MFI 结构分子筛,具有优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率,同时具有较高的液化气收率。

为了实现上述目的,本发明提供了催化裂解助剂的制备方法,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,其特征在于,其中所述的磷改性 MFI 结构分子筛是通过本发明的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法制备的。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中,所述的粘结剂例如含有磷铝无机粘结剂。所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂;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%,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其他无机粘结剂。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。

在所述的催化裂解助剂的制备方法中,以所述催化裂解助剂为基准,所述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。

所述的催化裂解助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,得到所述催化裂解助剂;其中所述第一焙烧的焙烧温度为 $300-650^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为 0.5-8h;所述干燥处理的温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 0.5-24h。

所述的催化裂解助剂的制备方法进一步还可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 $50-99^{\circ}\text{C}$ 反应 15-90 分钟;其中所述的 P/Al 中 P 为磷酸中的以单质计的磷的重量,Al 为氧化铝源中以单质计的铝的重量。

为了实现上述目的, 本发明提供了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, 使烃油与上述的催化裂解助剂接触反应。例如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%。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。本发明提供的催化裂解助剂在石油烃催化裂解反应中具有优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率, 同时具有较高的液化气收率。

为了实现上述目的, 本发明还提供了催化裂解催化剂的制备方法, 该方法包括, 将 Y 型分子筛、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, 其特征在于, 其中所述的磷改性 MFI 结构分子筛是通过本发明的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法制备的。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中, 所述的粘结剂为磷铝无机粘结剂。所述的磷铝无机粘结剂为磷铝胶和/或含第一粘土的磷铝无机粘结剂; 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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中, 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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中, 以所述催化裂解催化剂为基准, 所述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。

本发明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。

本发明的催化裂解催化剂的制备方法进一步还可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。

为了实现上述目的, 本发明提供了催化裂解催化剂的应用, 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, 使烃油与上述的催化裂解催化剂接触反应。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。本发明提供的催化裂解催化剂在石油烃催化裂解反应中具有优异的裂解转化率和低碳烯烃的收率，同时具有较高的液化气收率。

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，进一步地，例如大于 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、 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、 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。

本发明提供了一种磷改性 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 $K = [\text{采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 5-10\text{nm} \text{ 厚度区间 } 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] / [\text{采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 0-2\text{nm} \text{ 内、} 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] \times 100\%$ ，其中通过使用 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 $\text{AlK}\alpha$ 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器，计数率及计数时间，一般累计计数大于 10^5 ，计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS，计数时间为 10~100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

所述的磷改性 MFI 结构分子筛，磷的含量以 P_2O_5 计与氧化铝的摩尔比值 ≥ 0.01 ，例如摩尔比值 ≥ 0.2 、进一步地，例如 ≥ 0.3 、更进一步地，例如 0.4-0.7。例如，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。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。所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如 20-200。

本发明还提供了上述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，其中所述的磷改性 MFI 结构分子筛是用浸渍法获得的，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(例如，升温到)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。

根据所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，所述的 MFI 结构分子筛可以是氢型微孔 ZSM-5 分子筛，氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。它们是经铵交换降钠至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{wt}\%$ 后得到的，硅铝比(氧化硅与氧化铝的摩尔比)范围 ≥ 10 ，通常在 10-200。

根据所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，所述的含磷化合物以磷计(以氧化物计)、氢型 ZSM-5 分子筛或氢型多级孔 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。所述的含磷化合物选自有机磷化合物，如磷酸三甲酯、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等，无机磷化物，如磷酸、磷酸氢铵、磷酸氢二铵或磷酸铵、磷酸硼中之一或其混合物等。发明人发现，当以磷酸硼作为含磷化合物之一并且采用 300-500°C 水热焙烧时，磷在分子筛中具有更好的分散度，因此，例如含磷化合物的组合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、磷酸铵的混合物。所

述含磷酸硼的混合物中，磷酸硼重量占比为 10%-80%、例如 20%-40%、进一步地，例如 25%-35%。

根据所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，所述的接触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 的氢型 MFI 结构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，例如在 70-130°C 下进行，可以获得更好的效果，即磷物种分散更好，磷更容易迁移至氢型 MFI 结构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 MFI 结构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。

根据所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，所述的接触还可以是将含磷化合物、氢型 MFI 结构分子筛和水混合后在 30-150°C 下保持至少 0.1 小时。例如为了可以获得更好的效果，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，所述的含磷化合物、氢型 MFI 结构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。

根据所述的磷改性 MFI 结构分子筛的制备方法，水筛重量比为 0.5-1，时间为 0.5-40 小时。所述的焙烧例如是在 450-550°C、水蒸汽气氛下进行。

本发明还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 5-75 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛；其中，所述的磷改性 MFI 结构分子筛，其 K 值满足： $70\% \leq K \leq 90\%$ ，所述的 $K = [\text{采用 EPMA 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 5\text{-}10\text{nm 厚度区间 } 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] / [\text{采用 XPS 方法测定的分子筛晶粒的任意晶面垂直深度 } 0\text{-}2\text{nm 内、} 100 \text{ 平方纳米区域面积内的磷质量含量}] \times 100\%$ ，其中通过使用 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 $\text{AlK}\alpha$ 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器，计数率及计数时间，一般累计计数大于 10^5 ，计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS，计数时间为 10-100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

在本发明的催化裂解助剂中，所述的磷改性 MFI 结构分子筛中 K 值满足： $75\% \leq K \leq 90\%$ 、例如，所述的 K 值满足： $78\% \leq K \leq 85\%$ 。

在本发明的催化裂解助剂中，对于所述的磷改性 MFI 结构分子筛，磷的含量以 P_2O_5 计与氧化铝的摩尔比值 ≥ 0.01 ，例如摩尔比值 ≥ 0.2 、进一步地，例如 ≥ 0.3 、更进一步地，例如 0.4-0.7。

在本发明的催化裂解助剂中，例如，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。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。所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如 20-200。

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%、例如 8-60 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛外，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物。

在本发明的催化裂解助剂中，所述磷铝无机粘结剂例如磷铝胶和/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%、例如 10-35 重量%，例如 15-35 重量%的铝组分、以 P_2O_5 计 45-90 重量%，例如 45-80 重量%、例如 50-75 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%。例如，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。

在本发明的催化裂解助剂中，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，例如选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种，进一步地，例如选自拟薄水铝石和铝溶胶中的至少一种。

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%、例如 5-55 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 MFI 结构分子筛、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催化裂解助剂的一种制备方法，该方法包括，将本发明的磷改性 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。

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物粘结剂，以干基计，所述磷改性 MFI 结构分子筛、所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机物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；所述其他无机物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 MFI 结构分子筛、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 MFI 结构分子筛、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 MFI 结构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、例如 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。

在所述的催化裂解助剂的制备方法的一种具体实施方式中,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,然后加入所述磷改性 MFI 结构分子筛,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 例如 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的一种具体实施方式中,向所述磷改性 MFI 结构分子筛、第二粘土(例如高岭土)和粘结剂(例如拟薄水铝石)加入水(例如脱阳离子水和/或去离子水)以及铝溶胶和/或硅溶胶等无机粘结剂,打浆 0.1-10 小时(例如 120 分钟),得到固含量 10-50 重量%(例如 30 重量%)的浆液,加入无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸调节浆液 pH 值至 1-4(例如 3.0),然后继续打浆 0.1-10 小时(例如 45 分钟),然后加入磷铝无机粘结剂,搅拌 0.1-10 小时(例如 30 分钟)后,将得到的浆液喷雾干燥,得到微球,将微球于 350-650°C 或 400-600°C(例如 500°C)下焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时(例如 1 小时)制得催化裂解助剂。

在所述的催化裂解助剂的制备方法的一种具体实施方式中,将粘结剂(例如铝溶胶)与第二粘土(例如高岭土)混合,并用水(例如脱阳离子水和/或去离子水)将其制成固含量为 10-50 重量%(例如 30 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 值调至 1-4(例如 2.8),于 20-80°C(例如 55°C)下静置老化 0.1-2 小时(例如 1 小时)后加入磷改性 MFI 结构分子筛,形成固含量 10-50 重量%(例如 35 重量%)的浆液,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 例如 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时(例如在 500°C 下焙烧 1 小时),再用硫酸铵洗涤(其中,洗涤温度可以在 40-70°C,例如 60°C,硫酸铵:微球助剂:水=0.2-0.8:1:5-15(重量比,例如 0.5:1:10)至氧化钠含量小于 0.25 重量%,用水洗涤并过滤,之后干燥(例如在 100-200°C 下干燥,如 110°C)。

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进行制备: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岭土、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混合物接触反应;所述催化混合物中,所述催化裂解助剂的含量为 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。

本发明还提供了一种含磷改性 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、5-50 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛、1-60 重量%的无机粘结剂和可选加入的 0-60 重量%的第二粘土,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,所述的磷改性 MFI 结构分子筛,其 K 值满足: $70\% \leq K \leq 90\%$,所述的 K=[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]/[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] $\times 100\%$,其中通过使用 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 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器,计数率及计数时间,一般累计计数大于 10^5 ,计数率为 $10^3 \sim 10^4$ CPS,计数时间为 10~100 s 对分子筛表面进行 EPMA 分析。

在本发明的催化裂解催化剂中,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。

在本发明的催化裂解催化剂中,所述的磷改性 MFI 结构分子筛中 K 值满足: $75\% \leq K \leq 90\%$ 、例如,所述的 K 值满足: $78\% \leq K \leq 85\%$ 。

在本发明的催化裂解催化剂中,对于所述的磷改性 MFI 结构分子筛,磷的含量以 P_2O_5 计与氧化铝的摩尔比值 ≥ 0.01 ,例如摩尔比值 ≥ 0.2 、进一步地,例如 ≥ 0.3 、更进一步地,例如 0.4-0.7。

在本发明的催化裂解催化剂中,例如,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。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。所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，介孔体积占总孔体积的比例大于 10%，平均孔径为 2-20nm，其氧化硅/氧化铝摩尔比为 15-1000、例如 20-200。

例如，在本发明的催化裂解催化剂中，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除了含有 2-20 重量%的 Y 型分子筛、10-40 重量%、例如 20-40 重量%的磷改性 MFI 结构分子筛外，还可以含有 1-40 重量%的无机粘结剂和 0-50 重量%的第二粘土。进一步地，例如，以所述催化剂的干基为基准，含有 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。

在本发明的催化裂解催化剂中，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%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%。

在本发明的催化裂解催化剂中，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。

在本发明的催化裂解催化剂中，对于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 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。

在本发明的催化裂解催化剂中，对于所述磷铝无机粘结剂的另一具体实施方式，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。

在本发明的催化裂解催化剂中，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催化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，例如选自拟薄水铝石、铝溶胶、硅铝溶胶和水玻璃中的至少一种，进一步地，例如选自拟薄水铝石和铝溶胶中的至少一种。

本发明的催化裂解催化剂中，以干基计，还含有 0-65 重量%、例如 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。

本发明还提供了所述的一种催化裂解催化剂的制备方法，该方法包括，将 Y 型分子筛、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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中，所述方法还可以包括：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 例如 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。

在本发明的催化裂解催化剂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 例如 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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法的一种具体实施方式中，将所述磷改性的 ZSM-5 分子筛、Y 型分子筛、第二粘土（例如高岭土）和无机粘结剂（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）混合，加入水（例如脱氧离子水和/或去离子水）以及铝溶胶和/或硅溶胶，打浆 0.1-10 小时（例如 120 分钟），得到固含量 20-45 重量%（例如 30 重量%）的浆液，加入无机酸例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸调节浆液 pH 值至 1-4（例如 3.0），然后继续打浆 0.1-10 小时（例如 45 分钟），然后加入磷铝无机粘结剂，搅拌 0.1-10 小时（例如 30 分钟）后，将得到的浆液喷雾干燥，得到微球催化剂，然后将微球催化剂进行焙烧，例如在 350-650°C 或 400-600°C 例如 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时（例如于 500°C 下焙烧 1 小时）制得催化裂解催化剂。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法的一种具体实施方式中，将粘结剂无机粘结剂（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）混合，并用水（例如脱氧离子水和/或去离子水）将其制成固含量为 10-50 重量%（例如 30 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 值调至 1-4（例如 2.8），于 20-80°C（例如 55°C）下静置老化 0.1-2 小时（例如 1 小时）后加入所述磷改性的 ZSM-5 分子筛和 Y 型分子筛，形成固含量为 20-45 重量%（例如 35 重量%）的催化剂浆液，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 例如 450-550°C 焙烧 0.5-6 小时或 0.5-2 小时（例如在 500°C 下焙烧 1 小时），再用硫酸铵洗涤（其中，洗涤温度可以在 40-70°C，例如 60°C，硫酸铵：微球催化剂：水=0.2-0.8:1:5-15 重量比，例如 0.5:1:10 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（例如在 100-200°C 下干燥，例如 110°C）。

在本发明的催化裂解催化剂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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中，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物粘结剂，所述磷铝无机粘结剂和所述其他无机物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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中,所述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,在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中,所述制备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。

在本发明的催化裂解催化剂的制备方法中,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制备方法得到的催化裂解催化剂。

本发明进一步提供了所述催化裂解催化剂的应用,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催化剂接触反应。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。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。

用于催化裂解过程时的一种具体实施方式,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%。

采用 EPMA/XPS 联合方法进行面扫描分析微区化学成分与深度结构相对应进行磷含量定量分析,分散度 K 值指分子筛晶粒深度界面上磷质量含量与分子筛晶粒表面磷含量之百分比,其中, $K=P2(EPMA)/P1(XPS)\%$,P1(XPS)表示采用 XPS 方法定量测定的分子筛晶粒的任意晶面深度小于 2nm 微区的磷质量含量,P2(EPMA)表示采用 EPMA 方法定量测定的利用聚焦离子束(FIB)切割得到 5-10nm 厚的深度界面微区磷含量。

采用 X 射线光电电子能谱(XPS)对分子筛表面进行分析,使用 Thermo Fisher-VG 公司的 ESCAREB 250 型 X 射线光电电子能谱仪,激发源为单色化的功率 150 W 的 $AlK\alpha$ X 射线,荷电位移用来自污染碳的 $C1s$ 峰(284.8 eV)校正。

EPMA 采用 JXA-8230 能谱仪 X 射线探测器,计数率及计数时间,一般累计计数大于 10^5 ,计数率为 $10^3\sim 10^4$ CPS,计数时间为 10~100 s。

本发明还提供了下述方面的技术方案:

第 1 方面,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 $K=P2/P1\times 100\%$,

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。

第 2 方面,根据前述方面中任一项的分子筛,其中,磷的含量以 $P2O_5$ 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。

第 3 方面,根据前述方面中任一项的分子筛,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。

第 4 方面,根据前述方面中任一项的分子筛,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。

第 5 方面,根据前述方面中任一项的分子筛,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。

第 6 方面,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%的前述方面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。

第 7 方面,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%的前述方面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。

第 8 方面,根据前述方面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。

第 9 方面, 根据前述方面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。

第 10 方面, 制备前述方面中任一项的磷改性 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。

第 11 方面, 根据前述方面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。

第 12 方面, 根据前述方面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。

第 13 方面, 根据前述方面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%。

第 14 方面, 根据前述方面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。

第 15 方面, 根据前述方面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。

第 16 方面, 一种制备前述方面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。

第 17 方面, 根据前述方面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。

第 18 方面, 根据前述方面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。

第 19 方面,根据前述方面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。

第 20 方面,根据前述方面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。

第 21 方面,根据前述方面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。

第 22 方面,根据前述方面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。

第 23 方面,根据前述方面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。

第 24 方面,一种制备前述方面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、前述方面中任一项的磷改性 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。

第 25 方面,根据前述方面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。

第 26 方面,根据前述方面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。

第 27 方面,根据前述方面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。

第 28 方面, 根据前述方面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。

第 29 方面, 根据前述方面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。

第 30 方面, 根据前述方面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 $P/Al=1-6$ 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。

第 31 方面, 采用前述方面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。

第 32 方面, 采用前述方面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。

第 33 方面, 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或者与前述方面中任一项的催化裂解催化剂接触反应。

第 34 方面, 根据前述方面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方面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%。

第 35 方面, 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。

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。

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

采用微反装置评价本发明的催化裂解助剂/催化裂解催化剂在石油烃催化裂解中对低碳烯烃产率的影响。

将制备得到的催化裂解助剂样品/催化裂解催化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解催化剂专用高岭土，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 $\geq 64\%$ 。

HRV-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 $\geq 40\%$ 。

平衡剂：工业 FCC 平衡催化剂，其是工业牌号 DVR-3 的 FCC 平衡催化剂，轻油微反活性为 63，来源于中国石化燕山石化。

下列实施例说明本发明的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。这些分子筛被用于本发明的催化裂解助剂和本发明的催化裂解催化剂的制备中。

实施例 1-1

实施例 1-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 18.5 g 磷酸氢二铵、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 5.8 nm，下同）和 60 g 去离子水混合打成浆液后，加热到 100°C 并保持 2 小时，在 110°C 下烘箱中干燥后，550°C 下空气焙烧 2h。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ1-1。

对比例 1-1

同实施例 1-1，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D1-1。

实施例 1-2

同实施例 1-1，区别在于干燥后在 450°C、60%水蒸气气氛下处理 0.5 h，得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ1-2。

对比例 1-2

同实施例 1-2，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D1-2。

GPZ-1、D1-1、GPZ1-2 和 D1-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 2-1

实施例 2-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

将 18.5 g 磷酸氢二铵、108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和 120 g 去离子水混合打成浆液后，在 70°C 下保持 2 小时，110°C 下烘箱中干燥后，550°C 下空气焙烧 2h，得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ2-1。

对比例 2-1

同实施例 2-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D2-1。

实施例 2-2

同实施例 2-1, 区别在于干燥后在 600°C、50%水蒸气气氛下处理 2 h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ2-2。

对比例 2-2

同实施例 2-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 D2-2。

GPZ2-1、D2-1、GPZ2-2 和 D2-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 3-1

实施例 3-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 11.8 g 磷酸溶于 60 g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液; 取 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛; 分别将上述的含磷的水溶液和上述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛加热到 80°C 后再混合接触 4 小时, 在 110°C 下烘箱中干燥后, 550°C 下空气焙烧 2h, 得到的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 GPZ3-1。

对比例 3-1

同实施例 3-1, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D3-1。

实施例 3-2

同实施例 3-1, 区别在于干燥后在 430°C、100%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 GPZ3-2。

对比例 3-2

同实施例 3-2, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D3-2。

GPZ3-1、D3-1、GPZ3-2 和 D3-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 4-1

实施例 4-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

9.3 g 磷酸氢二铵、108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和 120 g 去离子水混合打成浆液后, 在 90°C 下保持 2 小时, 在 110°C 下烘箱中干燥后, 550°C 下空气焙烧 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛, 记为 GPZ4-1。

对比例 4-1

同实施例 4-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D4-1。

实施例 4-2

同实施例 4-1, 区别在于干燥后在 350°C、100%水蒸气气氛下处理 2 h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ4-2。

对比例 4-2

同实施例 4-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D4-2。

GPZ4-1、D4-1、GPZ4-2 和 D4-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 5-1

实施例 5-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 9.7 g 磷酸三甲酯、108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和 80 g 去离子水中混合打成浆液后加热到 120°C 保持 8 小时, 在 110°C 下烘箱中干燥后, 550°C 下空气焙烧 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ5-1。

对比例 5-1

同实施例 5-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D5-1。

实施例 5-2

同实施例 5-1, 区别在于干燥后 500°C、40%水蒸气气氛下焙烧处理 4h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ5-2。

对比例 5-2

同实施例 5-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D5-2。

GPZ5-1、D5-1、GPZ5-2 和 D5-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 6-1

实施例 6-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

将 13.2 g 磷酸硼、108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛和 100g 去离子水混合打成浆液后, 在 150°C 下保持 2 小时, 110°C 下烘箱中干燥后, 550°C 下空气焙烧 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ6-1。

对比例 6-1

同实施例 6-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D6-1。

实施例 6-2

同实施例 6-1, 区别在于干燥后在 350°C、60%水蒸气气氛下水热焙烧处理 4 h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ6-2。

对比例 6-2

同实施例 6-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D6-2。

GPZ6-1、D6-1、GPZ6-2 和 D6-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 7-1

实施例 7-1 说明本发明的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。

取 16.3 g 三苯基磷溶于 80 g 去离子水中, 搅拌 2h, 得到含磷的水溶液; 取 108g 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛; 分别将上述的含磷的水溶液和上述的氢型多级孔 ZSM-5 分子筛加热到 80°C 后再混合接触 4 小时, 在 110°C 下烘箱中干燥后, 550°C 下空气焙烧 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ7-1。

对比例 7-1

同实施例 7-1, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D7-1。

实施例 7-2

同实施例 7-1, 区别在于干燥后在 600°C、50%水蒸气气氛下焙烧处理 2h, 得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ7-2。

对比例 7-2

同实施例 7-2, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D7-2。

GPZ7-1、D7-1、GPZ7-2 和 D7-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 8-1

同实施例 4-1, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 3:1。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ8-1。

实施例 8-2

同实施例 4-2, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 3:1。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ8-2。

实施例 9-1

同实施例 4-1, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 2:2。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ9-1。

实施例 9-2

同实施例 4-2, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 2:2。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ9-2。

实施例 10-1

同实施例 4-1, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ10-1。

实施例 10-2

同实施例 4-2, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ10-2。

GPZ8-1、GPZ8-2、GPZ9-1、GPZ9-2、GPZ10-1、GPZ10-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 11-1

同实施例 8-1, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 3:1。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ11-2。

实施例 11-2

同实施例 8-2, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 3:1。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ11-2。

实施例 12-1

同实施例 9-1, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 2:2。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ12-1。

实施例 12-2

同实施例 9-2, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 2:2(与实施例 9-1 比例值相同或附近)。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ12-2。

实施例 13-1

同实施例 10-1, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ13-2。

实施例 13-2

同实施例 10-2, 区别在于磷源为磷酸和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的多级孔 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ13-2。

GPZ11-1、GPZ11-2、GPZ12-1、GPZ12-2、GPZ13-1、GPZ13-2 的磷分散度 K 列于表 1。

从表 1 的数据可以看出, 本发明的磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛中, 磷均具有更高的分散度, 例如实施例 8-2 的采用磷酸和结晶磷酸硼的双磷源改性的样品 GPZ8-2 达到的分散度 K 值为 85%。

下列实施例说明本发明的磷改性的微孔 ZSM-5 分子筛和制备方法。这些分子筛被用于本发明的催化裂解助剂和本发明的催化裂解催化剂的制备中。

实施例 14-1

实施例 14-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

取 16.2 g 磷酸氢二铵、113g HZSM-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 含量为 0.039 重%，比表面积为 353m²/g，总孔体积为 0.177 ml/g，下同）和 60 g 去离子水混合打浆加热到 100°C 后保持 2 小时，110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 0.5h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ14-1。

对比例 14-1

对比例 14-1 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 14-1，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛 2 小时。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D14-1。

实施例 14-2

实施例 14-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 14-1，区别在于 550°C 空气气氛改为 500°C、50%水蒸气气氛下处理 0.5 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ14-2。

对比例 14-2

同实施例 14-2，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍氢型多级孔 ZSM-5 分子筛 2 小时。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D14-2。

GPZ14-1、D14-1、GPZ14-2 和 D14-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 15-1

实施例 15-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

将 16.2 g 磷酸氢二铵、113g HZSM-5 分子筛和 120 g 去离子水混合打成浆液后，在 70°C 下保持 2 小时，110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h，得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ15-1。

对比例 15-1

对比例 15-1 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 15-1，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D15-1。

实施例 15-2

实施例 15-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 15-1，区别在于 550°C 空气气氛改为 600°C、30%水蒸气气氛下处理 2 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ15-2。

对比例 15-2

同实施例 15-2，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D15-2。

GPZ15-1、D15-1、GPZ15-2 和 D15-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 16-1

实施例 16-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

取 10.4 g 磷酸溶于 60 g 去离子水中，搅拌 2h，得到含磷的水溶液；取 113g HZSM-5 分子筛；分别将上述的含磷的水溶液和上述的 HZSM-5 分子筛加热到 80°C 后再混合接触 4 小时，110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h，得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ16-1。

对比例 16-1

对比例 16-1 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 16-1, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D16-1。

实施例 16-2

实施例 16-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 16-1, 区别在于 550°C 空气气氛改为 400°C、100%水蒸气气氛下处理 2 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ16-2。

对比例 16-2

同实施例 16-2, 区别在于采用浸渍法, 用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D16-2。

GPZ16-1、D16-1、GPZ16-2 和 D15-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 17-1

实施例 17-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

将 8.1 g 磷酸氢二铵、113g HZSM-5 分子筛和 120 g 去离子水混合打成浆液后, 在 90°C 下保持 4 小时, 110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ17-1。

对比例 17-1

对比例 17-1 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 17-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D17-1。

实施例 17-2

同实施例 17-1, 区别在于 550°C 空气气氛改为 300°C、100%水蒸气气氛下处理 2 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ17-2。

对比例 17-2

同实施例 17-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D17-2。

GPZ17-1、D17-1、GPZ17-2 和 D17-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 18-1

取 8.5 g 磷酸三甲酯、113g HZSM-5 分子筛和 80 g 去离子水混合打浆后加热到 120°C 保持 8 小时, 110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h, 得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ18-1。

对比例 18-1

对比例 18-1 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 18-1, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D18-1。

实施例 18-2

实施例 18-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 18-1, 区别在于 550°C 空气气氛改为 500°C、80%水蒸气气氛下处理 4 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ18-2。

对比例 18-2

同实施例 18-2, 区别在于采用浸渍法, 在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品, 记为 D18-2。

GPZ18-1、D18-1、GPZ18-2 和 D18-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 19-1

实施例 19-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

11.6 g 磷酸硼、113g HZSM-5 分子筛和 100 g 去离子水混合打成浆液后，在 150°C 下保持 2 小时，110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h，得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ19-1。

对比例 19-1

对比例 19-1 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 19-1，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D19-1。

实施例 19-2

实施例 19-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 19-1，区别在于 550°C 空气气氛改为 400°C、100%水蒸气气氛下处理 4 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ19-2。

对比例 19-2

同实施例 19-2，区别在于采用浸渍法，在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D19-2。

GPZ19-1、D19-1、GPZ19-2 和 D19-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 20-1

实施例 20-1 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

取 14.2 g 三苯基磷溶于 80 g 去离子水中，搅拌 2h，得到含磷的水溶液；取 113g HZSM-5 分子筛；分别将上述的含磷的水溶液和上述的 HZSM-5 分子筛加热到 80°C 后再混合接触 4 小时，110°C 干燥、550°C 空气气氛下处理 2h，得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ20-1。

对比例 20-1

对比例 20-1 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 20-1，区别在于采用浸渍法，用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D20-1。

实施例 20-2

实施例 20-2 说明本发明的含磷的微孔 ZSM-5 分子筛和方法。

同实施例 20-1，区别在于 550°C 空气气氛改为 600°C、30%水蒸气气氛下处理 4 h。得到的磷改性 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ20-2。

对比例 20-2

同实施例 20-2，区别在于采用浸渍法，用含磷的水溶液在 20°C 下浸渍 HZSM-5 分子筛。得到磷改性 ZSM-5 分子筛对比样品，记为 D20-2。

GPZ20-1、D20-1、GPZ20-2 和 D20-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 21-1

同实施例 17-1，区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼，二者重量比例为 3:1。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ21-1。

实施例 21-2

同实施例 17-2，区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼，二者重量比例为 3:1。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ21-2。

实施例 22-1

同实施例 17-1，区别在于例如的双磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼，二者重量比例为 2:2。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品，记为 GPZ22-1。

实施例 22-2

同实施例 17-2, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 2:2。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ23-2。

实施例 23-1

同实施例 17-1, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ23-1。

实施例 23-2

同实施例 17-2, 区别在于磷源为磷酸氢二铵和结晶磷酸硼, 二者重量比例为 1:3。得到的含磷的 ZSM-5 分子筛样品, 记为 GPZ23-2。

GPZ21-1、GPZ21-2、GPZ22-1、GPZ22-2、GPZ23-1、GPZ23-2 的磷分散度 K 列于表 1。

实施例 24-1 至实施例 26-2

将实施例 21-1 至实施例 23-2 按顺序将其中的磷源分别更换为磷酸和结晶磷酸硼, 二者的比例分别为 3:1、3:1、2:2、2:2、1:3、1:3, 得到的样品分别为 GPZ24-1、GPZ24-2、GPZ25-1、GPZ25-2、GPZ26-1、GPZ26-2 的磷分散度 K 列于表 1。

从表 1 的数据可以看出, 本发明的磷改性 ZSM-5 分子筛中, 磷均具有更高的分散度, 尤其实施例 24-2 的采用磷酸氢二铵和结晶磷酸硼的双磷源改性的样品达到的分散度 K 值为 80%, 最高提高 18 个百分点。

表 1

样品		分散度 K	样品		分散度 K
实施例 1-1	GPZ1-1	0.76	对比例 1-1	D1-1	0.63
实施例 1-2	GPZ1-2	0.78	对比例 1-2	D1-2	0.69
实施例 2-1	GPZ2-1	0.75	对比例 2-1	D2-1	0.62
实施例 2-2	GPZ2-2	0.76	对比例 2-2	D2-2	0.66
实施例 3-1	GPZ3-1	0.78	对比例 3-1	D3-1	0.6
实施例 3-2	GPZ3-2	0.77	对比例 3-2	D3-2	0.64
实施例 4-1	GPZ4-1	0.77	对比例 4-1	D4-1	0.64
实施例 4-2	GPZ4-2	0.8	对比例 4-2	D4-2	0.67
实施例 5-1	GPZ5-1	0.7	对比例 5-1	D5-1	0.63
实施例 5-2	GPZ5-2	0.72	对比例 5-2	D5-2	0.64
实施例 6-1	GPZ6-1	0.76	对比例 6-1	D6-1	0.68
实施例 6-2	GPZ6-2	0.79	对比例 6-2	D6-2	0.69
实施例 7-1	GPZ7-1	0.73	对比例 7-1	D7-1	0.64
实施例 7-2	GPZ7-2	0.75	对比例 7-2	D7-2	0.67
实施例 8-1	GPZ8-1	0.75			
实施例 8-2	GPZ8-2	0.85			
实施例 9-1	GPZ9-1	0.73			
实施例 9-2	GPZ9-2	0.82			
实施例 10-1	GPZ10-1	0.72			
实施例 10-2	GPZ10-2	0.81			
实施例 11-1	GPZ11-1	0.77			
实施例 11-2	GPZ11-2	0.84			
实施例 12-1	GPZ12-1	0.74			
实施例 12-2	GPZ12-2	0.82			
实施例 13-1	GPZ13-1	0.72			
实施例 13-2	GPZ13-2	0.8			

样品		分散度 K	样品		分散度 K
实施例 14-1	GPZ14-1	0.71	对比例 14-1	D14-1	0.62
实施例 14-2	GPZ14-2	0.73	对比例 14-2	D14-2	0.65
实施例 15-1	GPZ15-1	0.7	对比例 15-1	D15-1	0.62
实施例 15-2	GPZ15-2	0.71	对比例 15-2	D15-2	0.68
实施例 16-1	GPZ15-1	0.7	对比例 16-1	D16-1	0.63
实施例 16-2	GPZ16-2	0.71	对比例 16-2	D16-2	0.65
实施例 17-1	GPZ17-1	0.72	对比例 17-1	D17-1	0.67
实施例 17-2	GPZ17-2	0.73	对比例 17-2	D17-2	0.68
实施例 18-1	GPZ18-1	0.7	对比例 18-1	D18-1	0.64
实施例 18-2	GPZ18-2	0.72	对比例 18-2	D18-2	0.67
实施例 19-1	GPZ19-1	0.75	对比例 19-1	D19-1	0.69
实施例 19-2	GPZ19-2	0.72	对比例 19-2	D19-2	0.68
实施例 20-1	GPZ20-1	0.74	对比例 20-1	D20-1	0.65
实施例 20-2	GPZ20-2	0.75	对比例 20-2	D20-2	0.67
实施例 21-1	GPZ21-1	0.74			
实施例 21-2	GPZ21-2	0.8			
实施例 22-1	GPZ22-1	0.72			
实施例 22-2	GPZ22-2	0.78			
实施例 23-1	GPZ23-1	0.7			
实施例 23-2	GPZ23-2	0.78			
实施例 24-1	GPZ24-1	0.73			
实施例 24-2	GPZ24-2	0.8			
实施例 25-1	GPZ25-1	0.71			
实施例 25-2	GPZ25-2	0.75			
实施例 26-1	GPZ26-1	0.7			
实施例 26-2	GPZ26-2	0.74			

微反评价

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

GPZ-1、D1-1、GPZ1-2 和 D1-2；GPZ2-1、D2-1、GPZ2-2 和 D2-2；GPZ3-1、D3-1、GPZ3-2 和 D3-2；GPZ4-1、D4-1、GPZ4-2 和 D4-2；GPZ5-1、D5-1、GPZ5-2 和 D5-2；GPZ6-1、D6-1、GPZ6-2 和 D6-2；GPZ7-1、D7-1、GPZ7-2 和 D7-2；GPZ8-1、GPZ8-2、GPZ9-1、GPZ9-2、GPZ10-1、GPZ10-2、GPZ11-1、GPZ11-2、GPZ12-1、GPZ12-2、GPZ13-1、和 GPZ13-2；GPZ14-1、D14-1、GPZ14-2 和 D14-2；GPZ15-1、D15-1、GPZ15-2 和 D15-2；GPZ16-1、D16-1、GPZ16-2 和 D16-2；GPZ17-1、D17-1、GPZ17-2 和 D17-2；GPZ18-1、D18-1、GPZ18-2 和 D18-2；GPZ19-1、D19-1、GPZ19-2 和 D19-2；GPZ20-1、D20-1、GPZ20-2 和 D20-2；GPZ21-1、GPZ21-2、GPZ22-1、GPZ22-2、GPZ23-1、GPZ23-2、GPZ24-1、GPZ24-2、GPZ25-1、GPZ25-2、GPZ26-1、和 GPZ26-2 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 2。

表 2

样品		N-C14 转化率 /m%	物料平衡, m%				裂解气中主要			样品		N-C14 转化率 /m%	物料平衡, m%				裂解气中主要				
			干 气	液 化 气	汽 油	柴 油	乙 烯	丙 烯	总 丁 烯				对 比 例	干 气	液 化 气	汽 油	柴 油	乙 烯	丙 烯	总 丁 烯	
实施 例																					
1-1	GPZ1-1	70.4	4.6	37.6	36.9	20.4	3.7	14.8	8.2	1-1	D1-1	64.3	5.1	32.1	31.8	28	3.2	12	5.6		
1-2	GPZ1-2	71.8	5	43.7	22	22	4	14.5	10.2	1-2	D1-2	66.2	3.6	32	34.9	23.7	3	13.4	6.6		
2-1	GPZ2-1	69.4	3.8	32.9	35.1	25.8	2.9	12.2	6.5	2-1	D2-1	65	5	31.6	32.8	28.9	3.1	11.5	5.8		
2-2	GPZ2-2	70.6	4.8	38.3	35.1	20	3.9	15.3	8.3	2-2	D2-2	66.4	3.6	32.5	23.2	34.5	2.7	13.8	7.6		
3-1	GPZ3-1	71.9	4.4	35.1	33.6	25	3.4	13.8	7.4	3-1	D3-1	65.9	3.6	30.4	35.9	26.6	2.8	13	6.2		
3-2	GPZ3-2	72.1	4.2	39.2	34.3	19.3	3.6	14.2	8.4	3-2	D3-2	66.8	4.8	31.6	33.2	27.6	3.3	12.5	6.5		
4-1	GPZ4-1	75.7	4.4	41	33.7	18.9	3.9	15.8	9.8	4-1	D4-1	73.1	4.9	31.9	40.8	16.3	3.9	13.5	5.4		
4-2	GPZ4-2	77.9	4.2	38	37.3	15.9	4	17	9.7	4-2	D4-2	74	4.9	34	31.7	25.4	3.4	13	6.7		
5-1	GPZ5-1	73.8	4.3	37.6	34.9	21.2	3.7	15.4	9.5	5-1	D5-1	71.9	4.9	32.1	31	30	3	11.6	5		
5-2	GPZ5-2	75.9	4.7	42.8	23.4	23.2	3.8	16.7	10.4	5-2	D5-2	73.5	5.3	39.1	28.7	25	3.9	14.4	9.1		
6-1	GPZ6-1	75.2	4.8	39.7	29.4	19.2	3.8	16	7.6	6-1	D6-1	73.3	4.7	35.4	27.3	27.9	3.6	15.1	7		
6-2	GPZ6-2	76	5.6	41	28.6	18.3	4	16.3	8	6-2	D6-2	74.1	4.1	36.2	27	29	3.5	14.2	11.5		
7-1	GPZ7-1	73.9	4.9	40.2	31.6	20.8	3.8	15.3	10.7	7-1	D7-1	70.4	4.4	38.3	29.7	21.9	3.2	13.1	9.2		
7-2	GPZ7-2	75.1	4.1	41.8	33.2	19.2	3.5	15.6	12.4	7-2	D7-2	71.3	6.3	39.6	31.9	20.3	4.3	13.5	8.8		
8-1	GPZ8-1	69.4	5.1	32	32.1	28.8	3	12.1	6.5												
8-2	GPZ8-2	80.8	4.2	42.5	36	15.3	4.2	16.5	10.1												
9-1	GPZ9-1	70.3	5.2	34.1	31.9	26.8	3.2	11.5	6.6												
9-2	GPZ9-2	81.6	4.5	40.3	35.4	17.8	3.9	15.9	9.7												
10-1	GPZ10-1	64.2	5.6	30.8	30.7	30.9	3.1	10.7	5.8												
10-2	GPZ10-2	76.9	4.8	37.9	33.9	21.4	3.7	15.6	9.3												
11-1	GPZ11-1	73.9	4.8	34.7	33.6	26.3	3.6	12.8	6.8												
11-2	GPZ11-2	82.9	4	41.2	35.1	15	3.8	16.2	9.4												
12-1	GPZ12-1	72.8	5	35.7	31	24.3	3	10.4	6.4												
12-2	GPZ12-2	80.5	4.3	39.6	34.1	16.3	3.7	15.2	9												
13-1	GPZ13-1	68.8	5.1	31.3	29.5	25.7	2.9	11.5	6												
13-2	GPZ13-2	78.6	4.5	37	32.6	20.5	3.3	15.2	8.7												

样品		N-C14 转化率 /m%	物料平衡, m%				裂解气中主要产品 m%			样品		N-C14 转化率 /m%	物料平衡, m%				裂解气中主要产品 m%		
实施例			干 气	液 化 气	汽 油	柴 油	乙 烯	丙 烯	总 丁 烯	对比例			干 气	液 化 气	汽 油	柴 油	乙 烯	丙 烯	总 丁 烯
14-1	GPZ14-2	67.5	3.9	32.4	33.8	26.9	2.7	11.9	6.2	14-1	D14-2	66.8	4.2	31.5	34.1	27.8	2.6	11.2	5.6
14-2	GPZ14-1	69.2	3.7	33	34.7	25.9	2.9	12.4	6.6	14-2	D14-1	68.9	3.8	32.9	35.1	25.8	2.9	12.2	6.5
15-1	GPZ15-1	66.4	4.1	31.2	35.6	26.9	2.5	11.4	6	15-1	D15-1	65.2	4.3	30	34.8	27.5	2.3	10.2	5.2
15-2	GPZ15-2	67.5	3.8	33.2	34.9	25.7	2.8	12.1	6.6	15-2	D15-2	66	3.8	33	35.4	25.9	2.7	12	6.4
16-1	GPZ15-1	65.2	3.6	32.2	33	27.5	3.2	12.1	6.8	16-1	D16-1	64.8	3.9	31.8	32.8	27.9	2.7	11.4	6.1
16-2	GPZ16-2	66.5	3.9	35	33.6	25.1	3	13.2	7.9	16-2	D16-2	65.9	3.7	34.1	33.2	25.6	2.9	12.8	7.7
17-1	GPZ17-1	66.9	4.1	26.4	35.6	28.1	2.8	9.7	5.7	17-1	D17-1	65.7	3.5	26.8	34.3	25.4	2.5	10.2	6.3
17-2	GPZ17-2	67.6	3.7	28.2	38.6	27.4	2.9	10.8	5.5	17-2	D17-2	65	4.3	25.7	34.8	29.3	3.1	9.5	5.2
18-1	GPZ18-1	64.1	3.9	24.9	34.1	27.8	3.1	9.7	6.5	18-1	D18-1	63.2	4.3	23.8	34.2	28.5	3.3	9	5.8
18-2	GPZ18-2	65.6	3.7	26.5	32.7	26.6	2.7	10.6	6.9	18-2	D18-2	65.1	3.5	25.3	33.2	26.1	2.5	10	6.1
19-1	GPZ19-1	61.1	3	28.7	29.1	35.2	2.7	12.3	7	19-1	D19-1	59.3	2.8	27.8	29.7	36.6	2	11.7	6.7
19-2	GPZ19-2	64.5	3.7	31.2	29.8	33.6	2.6	13.4	7.5	19-2	D19-2	60.1	3.9	29.8	28.9	34.2	3.2	12.8	6.5
20-1	GPZ20-1	62.7	3.5	29.9	30.2	32.2	3	12.3	6.8	20-1	D20-1	61.3	3.4	28.7	31.3	33.9	2.7	12	6.3
20-2	GPZ20-2	64.1	3.8	32.5	31.6	30.6	3.6	13.4	7.8	20-2	D20-2	62.5	4.2	31.7	30.9	31.4	4.2	13	7.1
21-1	GPZ21-1	65.8	5.3	31	34.2	29.5	3.1	11.8	6.3										
21-2	GPZ21-2	79.6	4	41.5	37	17.5	4	15.1	10										
22-1	GPZ22-1	68.7	5	33.4	30.6	31	3	11.1	6.1										
22-2	GPZ22-2	79.5	4.1	38.5	36.8	20.6	3.1	15.2	9										
23-1	GPZ23-1	62.1	5.1	28.9	32.3	33.7	3	10.2	5.2										
23-2	GPZ23-2	73.2	4.2	35.3	35.4	25.1	3.4	15	9										
24-1	GPZ24-1	70.5	3.8	32.9	33.8	29.5	3.7	12.8	6.9										
24-2	GPZ24-2	74.6	3.5	38.5	31.4	26.6	3.9	13.9	7.4										
25-1	GPZ25-1	70.1	4	32.2	33.9	29.9	4	12.8	6.3										
25-2	GPZ25-2	73.1	4	36.2	29.9	29.9	4	12.8	6.3										
26-1	GPZ26-1	68.3	3.8	31	34.2	31	3.7	11.3	5.7										
26-2	GPZ26-2	72.8	3.8	36.4	31.1	28.7	3.8	12.7	6.9										

经 800°C、100%水蒸气、17h 水热老化处理后实施例样品表现出具有较优异的正十四烷催化裂解活性,转化率、液化气收率、三烯收率均有提升。说明本发明的磷改性 MFI 结构分子筛在增加低碳烯烃收率的同时具有较高的液化气收率。

实施例 27-30 说明本发明的催化裂解助剂/催化剂中采用的磷铝无机粘结剂。

实施例 27

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 3, 样品编号 Binder 1。

实施例 28-30

按实施例 27 的方法制备磷铝无机粘结剂, 物料配比见表 3, 样品编号 Binder 2、Binder 3、Binder 4。

表 3

实施例	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
粘结剂编号	Binder 1	Binder 2	Binder 3	Binder 4
拟薄水铝石, kg	1.91			1.6
Al_2O_3 , kg	1.19			1
SB 氢氧化铝粉, kg		0.94		
Al_2O_3 , kg		0.7		
γ -氧化铝, 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

表 4

项目	原料油
密度(20℃), g/cm ³	0.9334
折光(70℃)	1.5061
四组分,m%	
饱和烃	55.6
芳烃	30
胶质	14.4
沥青质	<0.1
凝固点,℃	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 5

原料	石脑油
密度(20℃)/(g.m ⁻³)	735.8
蒸气压/kPa	32
质量族组成/%	
链烷烃	51.01
正构烷烃	29.4
环烷烃	38.24
烯烃	0.12
芳烃	10.52
馏程/℃	
初馏	45.5
0.05	72.5
0.1	86.7
0.3	106.5
0.5	120
0.7	132.7
0.9	148.5
0.95	155.2
终馏点	166.5

实施例 31 至实施例 56 提供本发明的催化裂解助剂，对比例 31 至对比例 56 说明作为对比的催化裂解助剂。其中，实施例 31 至实施例 43 为多级孔 ZSM-5 分子筛，实施例 44 至实施例 56 为微孔 ZSM-5 分子筛。

实施例 31-1

取实施例 1-1 制备的磷改性分子筛 GPZ1-1、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 27 制备的磷铝无机粘结剂 Binder 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℃ 下焙烧 1 小时，制得催化裂解助剂样品，编号 CAZ1-1，其配比为分子筛 50%、高岭土 23%、Binder 1 为 18%、拟薄水铝石（以 Al₂O₃ 计）5%、铝溶胶（以 Al₂O₃ 计）4%。

采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入 CAZ1-1 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 CAZ1-1 在 800℃ 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 CAZ1-1 与工业 FCC 平衡催化剂（工业牌号 DVR-3 的 FCC 平衡催化剂，轻油微反活性为 63）混合。将平衡剂和助剂的混合物装入固定床微反反应器中，对表 4 所示原料油进行催化裂解，评价条件为反应温度 620℃，再生温度 620℃，剂油比 3.2。表 6 给出反应结果，其中包括了空白测试剂。

实施例 31-2

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 1-2 制备的磷改性分子筛 GPZ1-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ1-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 31-1

同实施例 12-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-1 的对比样品 D1-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ1-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 31-2

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-2 的对比样品 D1-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ1-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 32-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 2-1 制备的磷改性分子筛 GPZ2-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ2-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 32-2

同实施例 32-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用实施例 2-2 制备的磷改性分子筛 GPZ2-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ2-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 32-1

同实施例 32-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用对比例 2-1 的对比样品 D2-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ2-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 32-2

同实施例 32-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用对比例 2-2 的对比样品 D2-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ2-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 33-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 3-1 制备的磷改性分子筛 GPZ3-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ3-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 33-2

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 3-2 制备的磷改性分子筛 GPZ3-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ3-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 33-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 3-1 的对比样品 D3-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ3-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 33-2

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 3-2 的对比样品 D3-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ3-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 34-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 4-1 制备的磷改性分子筛 GPZ4-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ4-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 34-2

同实施例 34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ4-1 用实施例 4-2 制备的磷改性分子筛 GPZ4-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ4-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 34-1

同实施例 34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ4-1 用对比例 4-1 的对比样品 D4-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ4-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 34-2

同实施例 34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ4-1 用对比例 2-2 的对比样品 D4-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ4-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 35-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 5-1 制备的磷改性分子筛 GPZ5-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ5-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 35-2

同实施例 35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用实施例 5-2 制备的磷改性分子筛 GPZ5-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ5-2。评价同实施例 35-1, 结果见表 6。

对比例 35-1

同实施例 35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用对比例 5-1 的对比样品 D5-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ5-1。评价同实施例 35-1, 结果见表 6。

对比例 35-2

同实施例 35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用对比例 2-2 的对比样品 D5-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ5-2。评价同实施例 35-1, 结果见表 6。

实施例 36-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 6-1 制备的磷改性分子筛 GPZ6-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ6-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 36-2

同实施例 36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用实施例 6-2 制备的磷改性分子筛 GPZ6-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ6-2。评价同实施例 36-1, 结果见表 6。

对比例 36-1

同实施例 36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用对比例 6-1 的对比样品 D6-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ6-1。评价同实施例 36-1, 结果见表 6。

对比例 36-2

同实施例 36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用对比例 6-2 的对比样品 D6-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ6-2。评价同实施例 36-1, 结果见表 6。

实施例 37-1

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 7-1 制备的磷改性分子筛 GPZ7-1 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ7-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 37-2

同实施例 37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用实施例 7-2 制备的磷改性分子筛 GPZ7-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 编号 CAZ7-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 37-1

同实施例 37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用对比例 7-1 的对比样品 D7-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ7-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 37-2

同实施例 37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用对比例 7-2 的对比样品 D7-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ7-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 38 至实施例 43

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 分别用实施例 8-1 至实施例 13-2 制备的磷改性分子筛 GPZ8-1 至 GPZ13-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 依次编号 CAZ8-1 至 CAZ13-2。评价同实施例 31-1, 结果分别见表 6。

实施例 44 至实施例 56

实施例 44 至实施例 56 为依次分别含微孔 ZSM-5 (GPZ14 至 GPZ26) 的助剂 CAZ14 至 CAZ26, 物料配比分别对应实施例 31 至实施例 43, 例如, 实施例 44-1 中, GPZ1-1 用 GPZ14-1 替代, 实施例 44-2 中, GPZ1-2 用 GPZ14-2 替代, 等等, 直至实施例 56-1 中, GPZ14-1 用 GPZ26-1 替代, 实施例 56-2 中, GPZ14-2 用 GPZ26-2 替代。评价同实施例 31-1, 结果分别见表 6。

对比例 44 至对比例 50

对比例 44 至对比例 50 为依次分别含微孔 ZSM-5 (D14 至 D20) 的对比助剂 DCAZ-14 至 DCAZ-20, 物料配比分别对应实施例 44 至实施例 50, 例如, 对比例 44-1 中, GPZ1-1 用 D14-1 替代, 对比例 44-2 中, GPZ1-2 用 D14-2 替代, 等等, 直至对比例 50-1 中, GPZ14-1 用 D20-1 替代, 对比例 50-2 中, GPZ14-2 用 D20-2 替代。评价同实施例 31-1, 结果分别见表 6。

实施例 57 至实施例 62

同实施例 31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 顺序分别用实施例 21-1 至实施例 26-2 制备的磷改性分子筛 GPZ21-1 至 GPZ26-2 替代。制得催化裂解助剂样品, 依次编号 CAZ27-1 至 CAZ32-2。评价同实施例 31-1, 结果分别见表 6。

实施例 63-1

同实施例 31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 28 制备的 Binder 2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ33-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 63-2

同实施例 31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 28 制备的 Binder 2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ33-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 64-1

同实施例 31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 29 制备的 Binder 3 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ34-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 64-2

同实施例 31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 29 制备的 Binder 3 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ34-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 65-1

同实施例 31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 30 制备的 Binder 4 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ35-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 65-2

同实施例 31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 30 制备的 Binder 4 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ35-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 66-1

同实施例 31-1, 区别在于使用磷改性 ZSM-5 分子筛样品 GPZ1-1(45 重量%)、高岭土(18 重量%)、磷铝无机粘结剂 Binder 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 CAZ36-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 66-2

同实施例 66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 GPZ1-2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ36-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 66-1

同实施例 66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 D1-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ36-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 66-2

同实施例 66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 D1-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ36-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 67-1

同实施例 44-1, 区别在于使用磷改性 ZSM-5 分子筛样品 GPZ14-1(40 重量%)、高岭土(24 重量%)、磷铝无机粘结剂 Binder 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 CAZ37-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 67-2

同实施例 67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 GPZ14-2 替代。制得催化裂解助剂, 编号 CAZ37-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 67-1

同实施例 67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 D14-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ37-1。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

对比例 67-2

同实施例 67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 D14-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品, 编号 DCAZ37-2。评价同实施例 31-1, 结果见表 6。

实施例 68-1

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 1-1 制备的磷改性分子筛 GPZ1-1,形成浆液(固含量为 35%重量),继续搅拌后喷雾干燥制成微球。然后将微球在 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: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,得到助剂 CAZ38-1。其配比为分子筛为 50%、高岭土为 23%、铝溶胶(以 Al_2O_3 计)为 27%。评价同实施例 31-1,结果见表 6。

实施例 68-2

同实施例 68-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 1-2 制备的磷改性分子筛 GPZ1-2 替代。制得催化裂解助剂样品,编号 CAZ38-2。评价同实施例 31-1,结果见表 6。

对比例 68-1

同实施例 68-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-1 的对比样品 D1-1 替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号 DCAZ38-1。评价同实施例 31-1,结果见表 6。

对比例 68-2

同实施例 68-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-2 的对比样品 D1-2 替代。制得催化裂解助剂对比样品,编号 DCAZ38-2。评价同实施例 31-1,结果见表 6。

表 6

项目	催化剂混合物			物料平衡, 重量%			项目	催化剂混合物			物料平衡, 重量%		
				液化气	乙烯产率	丙烯产率					液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 31-1	10% CAZ1-1	90% 平衡剂	32.39	3.69	15.58	空白测试例	/	100% 平衡剂	18.54	1.39	8.05		
实施例 31-2	10% CAZ1-2	90% 平衡剂	38.69	4.5	17.32	对比例 31-1	10% DCAZ1-1	90% 平衡剂	26.17	2.74	11.17		
实施例 32-1	10% CAZ2-1	90% 平衡剂	39.22	4.31	16.3	对比例 32-1	10% DCAZ-2	90% 平衡剂	27.29	2.9	12.02		
实施例 32-2	10% CAZ2-2	90% 平衡剂	43.2	4.8	16.99	对比例 32-2	10% DCAZ2-1	90% 平衡剂	27.72	2.89	12.07		
实施例 33-1	10% CAZ3-1	90% 平衡剂	43.2	4.1	14.68	对比例 33-1	10% DCAZ2-2	90% 平衡剂	31	3.3	12.75		
实施例 33-2	10% CAZ3-2	90% 平衡剂	36.47	4.5	15.83	对比例 33-2	10% DCAZ3-1	90% 平衡剂	26.28	2.86	11.44		
实施例 34-1	10% CAZ4-1	90% 平衡剂	39.71	4.5	15.83	对比例 33-2	10% DCAZ3-2	90% 平衡剂	30.68	3.15	12.19		
实施例 34-2	10% CAZ4-1	90% 平衡剂	38.3	4.15	15.25	对比例 34-1	10% DCAZ4-1	90% 平衡剂	28.08	3	12.43		
实施例 34-2	10% CAZ4-2	90% 平衡剂	41.7	4.61	16.06	对比例 34-2	10% DCAZ4-2	90% 平衡剂	31.84	3.2	12.98		
实施例 35-1	10% CAZ5-1	90% 平衡剂	33.41	3.69	13.22	对比例 35-1	10% DCAZ5-1	90% 平衡剂	22.88	3.15	9.62		
实施例 35-2	10% CAZ5-2	90% 平衡剂	36.48	4.02	14.68	对比例 35-2	10% DCAZ5-2	90% 平衡剂	24.72	3.35	10.77		
实施例 36-1	10% CAZ6-1	90% 平衡剂	37.71	3.91	14.95	对比例 36-1	10% DCAZ6-1	90% 平衡剂	28.2	3	12.91		
实施例 36-2	10% CAZ6-2	90% 平衡剂	41.64	4.61	15.86	对比例 36-2	10% DCAZ6-2	90% 平衡剂	29.85	3.35	13.64		
实施例 37-1	10% CAZ7-1	90% 平衡剂	27.49	2.96	10.87	对比例 37-1	10% DCAZ7-1	90% 平衡剂	18.76	3.09	8.82		
实施例 37-2	10% CAZ7-2	90% 平衡剂	31.92	3.69	13.18	对比例 37-2	10% DCAZ7-2	90% 平衡剂	20.32	3.23	9.98		
实施例 38-1	10% CAZ8-1	90% 平衡剂	29.44	3.31	14.87								
实施例 38-2	10% CAZ8-2	90% 平衡剂	36.6	3.65	15.8								
实施例 39-1	10% CAZ9-1	90% 平衡剂	29.03	3.26	14.84								
实施例 39-2	10% CAZ9-2	90% 平衡剂	35.92	3.46	15.38								
实施例 40-1	10% CAZ10-1	90% 平衡剂	29.12	3.17	14.53								
实施例 40-2	10% CAZ10-2	90% 平衡剂	36.06	3.47	15.37								
实施例 41-1	10% CAZ11-1	90% 平衡剂	32.86	3.56	13.7								
实施例 41-2	10% CAZ11-2	90% 平衡剂	38.02	4.34	16.34								
实施例 42-1	10% CAZ12-1	90% 平衡剂	32.09	3.62	13.9								
实施例 42-2	10% CAZ12-2	90% 平衡剂	39.01	4.56	16.02								
实施例 43-1	10% CAZ13-1	90% 平衡剂	31.89	3.38	13.09								
实施例 43-2	10% CAZ13-2	90% 平衡剂	38.78	4.31	16.81								

项目	催化剂混合物	物料平衡, 重量%			项目	催化剂混合物	物料平衡, 重量%		
		液化气	乙烯产率	丙烯产率			液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 44-1	10% CAZ14-1	30.09	3.5	14.52	对比例 44-1	10% DCAZ14-1	24.31	2.6	10.41
实施例 44-2	10% CAZ14-2	35.94	4.27	16.14	对比例 44-2	10% DCAZ14-2	25.35	2.75	11.2
实施例 45-1	10% CAZ15-1	36.44	4.09	15.19	对比例 45-1	10% DCAZ15-1	25.75	2.74	11.25
实施例 45-2	10% CAZ15-2	40.13	4.55	15.83	对比例 45-2	10% DCAZ15-2	28.8	3.13	11.88
实施例 46-1	10% CAZ16-1	33.88	3.89	13.68	对比例 46-1	10% DCAZ16-1	24.41	2.71	10.66
实施例 46-2	10% CAZ16-2	36.89	4.27	14.75	对比例 46-2	10% DCAZ16-2	28.5	2.99	11.36
实施例 47-1	10% CAZ17-1	35.58	3.93	14.21	对比例 47-1	10% DCAZ17-1	26.09	2.84	11.58
实施例 47-2	10% CAZ17-2	38.74	4.37	14.97	对比例 47-2	10% DCAZ17-2	29.58	3.03	12.1
实施例 48-1	10% CAZ18-1	31.04	3.5	12.32	对比例 48-1	10% DCAZ18-1	21.26	2.99	8.97
实施例 48-2	10% CAZ18-2	33.89	3.81	13.68	对比例 48-2	10% DCAZ18-2	22.96	3.18	10.04
实施例 49-1	10% CAZ19-1	35.03	3.71	13.93	对比例 49-1	10% DCAZ19-1	26.2	2.84	12.03
实施例 49-2	10% CAZ19-2	38.68	4.37	14.78	对比例 49-2	10% DCAZ19-2	27.73	3.18	12.71
实施例 50-1	10% CAZ20-1	25.54	2.81	10.13	对比例 50-1	10% DCAZ20-1	17.43	2.93	8.22
实施例 50-2	10% CAZ20-2	29.65	3.5	12.28	对比例 50-2	10% DCAZ20-2	18.88	3.06	9.3
实施例 51-1	10% CAZ21-1	31.41	3.79	15.32					
实施例 51-2	10% CAZ21-2	40.75	4.7	17.49					
实施例 52-1	10% CAZ22-1	28.55	3.49	13.36					
实施例 52-2	10% CAZ22-2	37.04	4.33	15.25					
实施例 53-1	10% CAZ23-1	28.49	3.01	11.46					
实施例 53-2	10% CAZ23-2	33.08	3.77	13.91					
实施例 54-1	10% CAZ24-1	31.77	3.49	12.32					
实施例 54-2	10% CAZ24-2	34.69	3.8	13.68					
实施例 55-1	10% CAZ25-1	35.86	3.7	13.93					
实施例 55-2	10% CAZ25-2	39.6	4.36	14.78					
实施例 56-1	10% CAZ26-1	26.14	2.8	10.13					
实施例 56-2	10% CAZ26-2	30.36	3.49	12.28					

项目	催化剂混合物	物料平衡, 重量%			项目	催化剂混合物		物料平衡, 重量%		
		液化气	乙烯产率	丙烯产率				液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 57-1	10% CAZ27-1	26.79	2.99	13.22						
实施例 57-2	10% CAZ27-2	33.31	3.3	14.05						
实施例 58-1	10% CAZ28-1	26.42	2.95	13.19						
实施例 58-2	10% CAZ28-2	32.69	3.13	13.67						
实施例 59-1	10% CAZ29-1	26.5	2.87	12.92						
实施例 59-2	10% CAZ29-2	32.81	3.14	13.66						
实施例 60-1	10% CAZ30-1	26.11	3.02	12.89						
实施例 60-2	10% CAZ30-2	32.46	3.33	13.7						
实施例 61-1	10% CAZ31-1	25.75	2.97	12.87						
实施例 61-2	10% CAZ31-2	31.86	3.16	13.33						
实施例 62-1	10% CAZ32-1	25.83	2.89	12.6						
实施例 62-2	10% CAZ32-2	31.99	3.16	13.33						
实施例 63-1	10% CAZ33-1	29.81	3.5	15.18						
实施例 63-2	10% CAZ33-2	37.06	3.87	16.13						
实施例 64-1	10% CAZ34-1	29.4	3.45	15.16						
实施例 64-2	10% CAZ34-2	36.38	3.66	15.71						
实施例 65-1	10% CAZ35-1	29.48	3.36	14.84						
实施例 65-2	10% CAZ35-2	36.51	3.68	15.69						
实施例 66-1	10% CAZ36-1	30.17	3.16	14.44	对比例 66-1	10% DCAZ36-1	90% 平衡剂	22.03	2.15	9.96
实施例 66-2	10% CAZ36-2	35.04	3.68	16.24	对比例 66-2	10% DCAZ36-2	90% 平衡剂	24.37	2.76	11.16
实施例 67-1	10% CAZ37-1	36.68	3.88	15.33	对比例 67-1	10% DCAZ37-1	90% 平衡剂	25.93	2.61	11.35
实施例 67-2	10% CAZ37-2	40.39	4.32	15.97	对比例 67-2	10% DCAZ37-2	90% 平衡剂	28.99	2.97	11.99
实施例 68-1	10% CAZ38-1	33.85	3.73	16.44	对比例 68-1	10% DCAZ38-1	90% 平衡剂	27.35	2.77	11.79
实施例 68-2	10% CAZ38-2	40.43	4.55	18.27	对比例 68-2	10% DCAZ38-2	90% 平衡剂	28.52	2.93	12.68

实施例 69-1、实施例 69-2

实施例 69-1、实施例 69-2 分别采用实施例 31-1 和实施例 31-2 的催化裂解助剂 CAZ1-1、CAZ1-2。催化裂解的原料油为表 5 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 7 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 69-1、对比例 69-2

同实施例 69-1，区别在于分别采用对比例 31-1 和对比例 31-2 的催化裂解对比助剂 DCAZ1-1、DCAZ1-2。

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 7。

实施例 70-1、实施例 70-2

实施例 70-1、实施例 70-2 分别采用实施例 44-1 和实施例 44-2 的催化裂解助剂 CAZ14-1、CAZ14-2。催化裂解的原料油为表 5 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 7 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 70-1、对比例 70-2

同实施例 70-1，区别在于分别采用对比例 44-1 和对比例 44-2 的催化裂解对比助剂 DCAZ14-1、DCAZ14-2。

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 7。

表 7

	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 69-1	10% CAZ1-1	90% 平衡剂	80.32	14.1
实施例 69-2	10% CAZ1-2	90% 平衡剂	85.42	15.36
对比例 69-1	10% DCAZ1-1	90% 平衡剂	73.16	9.98
对比例 69-2	10% DCAZ1-2	90% 平衡剂	75.46	10.68
实施例 70-1	10% CAZ14-1	90% 平衡剂	73.17	12.92
实施例 70-2	10% CAZ14-2	90% 平衡剂	77.82	14.07
对比例 70-1	10% DCAZ14-1	90% 平衡剂	66.65	9.14
对比例 70-2	10% DCAZ14-2	90% 平衡剂	68.74	9.78

实施例 Y31 至实施例 Y56 提供本发明的催化裂解催化剂，对比例 Y31 至对比例 Y56 说明作为对比的催化裂解对比催化剂。其中，实施例 Y31 至实施例 Y43 中含有磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛，实施例 Y44 至实施例 Y56 为含有磷改性微孔 ZSM-5 分子筛。

实施例 Y31-1

取实施例 1-1 制备的磷改性分子筛 GPZ1-1、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 Y27 制备的磷铝无机粘结剂 Binder 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℃ 下焙烧 1 小时，制得催化裂解催化剂样品，编号 CAZY1-1，其配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 40%、PSRY 分子筛 10%、高岭土 18%、Binder 1 为 18%、拟薄水铝石（以 Al₂O₃ 计）5%、铝溶胶（以 Al₂O₃ 计）9%。

采用固定床微反装置对 100%平衡剂以及平衡剂掺入 CAZY1-1 进行反应性能评价,以说明催化裂解反应效果。

将催化剂 CAZY1-1 在 800°C 下、100%水蒸气气氛条件下进行 17 小时的老化处理。取经老化处理的 CAZY1-1 与工业 FCC 平衡催化剂(工业牌号 DVR-3 的 FCC 平衡催化剂,轻油微反活性为 63)混合。将平衡剂和催化剂的混合物装入固定床微反应器中,对表 4 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 8 给出反应结果,其中包括了空白测试剂。

实施例 Y31-2

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 1-2 制备的磷改性分子筛 GPZ1-2 替代。制得催化裂解催化剂样品,编号 CAZY1-2。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

对比例 Y31-1

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-1 的对比样品 D1-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品,编号 DCAZY1-1。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

对比例 Y31-2

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 1-2 的对比样品 D1-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品,编号 DCAZY1-2。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

实施例 Y32-1

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 2-1 制备的磷改性分子筛 GPZ2-1 替代。制得催化裂解催化剂样品,编号 CAZY2-1。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

实施例 Y32-2

同实施例 Y32-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用实施例 2-2 制备的磷改性分子筛 GPZ2-2 替代。制得催化裂解催化剂样品,编号 CAZY2-2。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

对比例 Y32-1

同实施例 Y32-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用对比例 2-1 的对比样品 D2-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品,编号 DCAZY2-1。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

对比例 Y32-2

同实施例 Y32-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ2-1 用对比例 2-2 的对比样品 D2-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品,编号 DCAZY2-2。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

实施例 Y33-1

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 3-1 制备的磷改性分子筛 GPZ3-1 替代。制得催化裂解催化剂样品,编号 CAZY3-1。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

实施例 Y33-2

同实施例 Y31-1,区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 3-2 制备的磷改性分子筛 GPZ3-2 替代。制得催化裂解催化剂样品,编号 CAZY3-2。评价同实施例 Y31-1,结果见表 8。

对比例 Y33-1

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 3-1 的对比样品 D3-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY3-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y33-2

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 3-2 的对比样品 D3-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY3-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y34-1

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 4-1 制备的磷改性分子筛 GPZ4-1 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY4-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y34-2

同实施例 Y34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ4-1 用实施例 4-2 制备的磷改性分子筛 GPZ4-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY4-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y34-1

同实施例 Y34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ4-1 用对比例 4-1 的对比样品 D4-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY4-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y34-2

同实施例 Y34-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 4-2 的对比样品 D4-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY4-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y35-1

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 5-1 制备的磷改性分子筛 GPZ5-1 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY5-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y35-2

同实施例 Y35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用实施例 5-2 制备的磷改性分子筛 GPZ5-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY5-2。评价同实施例 Y35-1, 结果见表 8。

对比例 Y35-1

同实施例 Y35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用对比例 5-1 的对比样品 D5-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY5-1。评价同实施例 Y35-1, 结果见表 8。

对比例 Y35-2

同实施例 Y35-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ5-1 用对比例 5-2 的对比样品 D5-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY5-2。评价同实施例 Y35-1, 结果见表 8。

实施例 Y36-1

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 6-1 制备的磷改性分子筛 GPZ6-1 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY6-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y36-2

同实施例 Y36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用实施例 6-2 制备的磷改性分子筛 GPZ6-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY6-2。评价同实施例 Y36-1, 结果见表 8。

对比例 Y36-1

同实施例 Y36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用对比例 6-1 的对比样品 D6-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY6-1。评价同实施例 Y36-1, 结果见表 8。

对比例 Y36-2

同实施例 Y36-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ6-1 用对比例 6-2 的对比样品 D6-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY6-2。评价同实施例 Y36-1, 结果见表 8。

实施例 Y37-1

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 7-1 制备的磷改性分子筛 GPZ7-1 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY7-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y37-2

同实施例 Y37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用实施例 7-2 制备的磷改性分子筛 GPZ7-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY7-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y37-1

同实施例 Y37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用对比例 7-1 的对比样品 D7-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY7-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y37-2

同实施例 Y37-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ7-1 用对比例 7-2 的对比样品 D7-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY7-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y38 至实施例 Y43

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 分别用实施例 8-1 至实施例 13-2 制备的磷改性分子筛 GPZ8-1 至 GPZ13-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 依次编号 CAZY8-1 至 CAZY13-2。评价同实施例 Y31-1, 结果分别见表 8。

实施例 Y44 至实施例 Y56

实施例 Y44 至实施例 Y56 为依次分别含微孔 ZSM-5 (GPZ14 至 GPZ26) 的催化剂 CAZY14 至 CAZY26, 物料配比分别对应实施例 Y31 至实施例 Y43, 例如, 实施例 Y44-1 中, GPZ1-1 用 GPZ14-1 替代, 实施例 Y44-2 中, GPZ1-2 用 GPZ14-2 替代, 等等, 直至实施例 Y56-1 中, GPZ13-1 用 GPZ26-1 替代, 实施例 Y56-2 中, GPZ13-2 用 GPZ26-2 替代。评价同实施例 Y31-1, 结果分别见表 8。

对比例 Y44 至对比例 Y50

对比例 Y44 至对比例 Y50 为依次分别含微孔 ZSM-5 (D14 至 D20) 的对比催化剂 DCAZY-14 至 DCAZY-20, 物料配比分别对应实施例 Y44 至实施例 Y50, 例如, 对比例 Y44-1 中, GPZ1-1 用 D14-1 替代, 对比例 Y44-2 中, GPZ1-2 用

D14-2 替代, 等等, 直至对比例 Y50-1 中, GPZ14-1 用 D20-1 替代, 对比例 Y50-2 中, GPZ14-2 用 D20-2 替代。评价同实施例 Y31-1, 结果分别见表 8。

实施例 Y57 至实施例 Y62

同实施例 Y31-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 顺序分别用实施例 21-1 至实施例 26-2 制备的磷改性分子筛 GPZ21-1 至 GPZ26-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 依次编号 CAZY27-1 至 CAZY32-2。评价同实施例 Y31-1, 结果分别见表 8。

实施例 Y63-1

同实施例 Y31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y28 制备的 Binder 2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY33-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y63-2

同实施例 Y31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y28 制备的 Binder 2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY33-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y64-1

同实施例 Y31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y29 制备的 Binder 3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY34-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y64-2

同实施例 Y31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y29 制备的 Binder 3 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY34-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y65-1

同实施例 Y31-1, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y30 制备的 Binder 4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY35-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y65-2

同实施例 Y31-2, 区别在于磷铝无机粘结剂以实施例 Y30 制备的 Binder 4 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY35-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y66-1

同实施例 Y31-1, 区别在于使用磷改性多级孔 ZSM-5 分子筛样品 GPZ1-1 (35 重量%)、PSRY 分子筛 (10 重量%)、高岭土 (18 重量%)、磷铝无机粘结剂 Binder 3 (22 重量%), 拟薄水铝石 (10 重量%)、铝溶胶 (5 重量%)。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY36-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y66-2

同实施例 Y66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 GPZ1-2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY36-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y66-1

同实施例 Y66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 D1-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY36-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y66-2

同实施例 Y66-1, 区别在于 GPZ1-1 用 D1-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY36-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y67-1

同实施例 Y44-1, 区别在于使用磷改性的微孔 ZSM-5 分子筛样品 GPZ14-1 (30 重量%)、PSRY 分子筛 (6 重量%)、高岭土 (24 重量%)、磷铝无机粘结剂 Binder 4 (22 重量%)、拟薄水铝石 (8 重量%)、硅溶胶 (10 重量%) 制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY37-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y67-2

同实施例 Y67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 GPZ14-2 替代。制得催化裂解催化剂, 编号 CAZY37-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y67-1

同实施例 Y67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 D14-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY37-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y67-2

同实施例 Y67-1, 区别在于 GPZ14-1 用 D14-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY37-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y68-1

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 1-1 制备的磷改性分子筛 GPZ1-1 和 Y 型分子筛 (PSRY 分子筛), 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 CAZY38-1。其配比为磷改性 ZSM-5 分子筛 GPZ1-1 为 40%、PSRY 分子筛为 10%、高岭土为 25%、铝溶胶 (以 Al₂O₃ 计) 为 25%。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y68-2

同实施例 Y68-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用实施例 1-2 制备的磷改性分子筛 GPZ1-2 替代。制得催化裂解催化剂样品, 编号 CAZY38-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y68-1

同实施例 Y68-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 Y1-1 的对比样品 D1-1 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY38-1。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

对比例 Y68-2

同实施例 Y68-1, 区别在于其中的磷改性分子筛 GPZ1-1 用对比例 Y1-2 的对比样品 D1-2 替代。制得催化裂解催化剂对比样品, 编号 DCAZY38-2。评价同实施例 Y31-1, 结果见表 8。

实施例 Y69-1、实施例 Y69-2

实施例 Y69-1、实施例 Y69-2 分别采用实施例 Y31-1 和实施例 Y31-2 的催化裂解催化剂 CAZY1-1、CAZY1-2。催化裂解的原料油为表 5 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 9 给出了各个含催化裂解催化剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 Y69-1、对比例 Y69-2

表 8

	催化剂	物料平衡, 重量%			空白测试例	催化剂	物料平衡, 重量%				
		液化气	乙烯产率	丙烯产率			液化气	乙烯产率	丙烯产率		
实施例 Y31-1	10% CAZY1-1	90% 平衡剂	35.63	4.01	17.87	对比例 Y31-1	10% DCAZY1-1	100% 平衡剂	18.54	1.39	8.05
实施例 Y31-2	10% CAZY1-2	90% 平衡剂	38.91	4.15	18.53	对比例 Y31-2	10% DCAZY-2	90% 平衡剂	25.12	2.56	11.35
实施例 Y32-1	10% CAZY2-1	90% 平衡剂	33.63	3.68	16.67	对比例 Y32-1	10% DCAZY2-1	90% 平衡剂	28.9	2.9	11.87
实施例 Y32-2	10% CAZY2-2	90% 平衡剂	36.71	4.01	17.78	对比例 Y32-2	10% DCAZY2-2	90% 平衡剂	24.68	2.45	11.01
实施例 Y33-1	10% CAZY3-1	90% 平衡剂	35.34	3.81	16.98	对比例 Y33-1	10% DCAZY3-1	90% 平衡剂	27.39	2.68	11.13
实施例 Y33-2	10% CAZY3-2	90% 平衡剂	37.72	4.12	17.98	对比例 Y33-2	10% DCAZY3-2	90% 平衡剂	22.76	2.31	11.03
实施例 Y34-1	10% CAZY4-1	90% 平衡剂	35.01	3.68	17.13	对比例 Y34-1	10% DCAZY4-1	90% 平衡剂	24.82	2.54	11.09
实施例 Y34-2	10% CAZY4-2	90% 平衡剂	37.98	4.23	18.54	对比例 Y34-2	10% DCAZY4-2	90% 平衡剂	24.79	2.67	11.37
实施例 Y35-1	10% CAZY5-1	90% 平衡剂	31.56	3.31	15.61	对比例 Y35-1	10% DCAZY5-1	90% 平衡剂	26.86	2.81	11.8
实施例 Y35-2	10% CAZY5-2	90% 平衡剂	34.29	3.8	16.59	对比例 Y35-2	10% DCAZY5-2	90% 平衡剂	23.09	2.42	11.12
实施例 Y36-1	10% CAZY6-1	90% 平衡剂	35.89	3.9	17.67	对比例 Y36-1	10% DCAZY6-1	90% 平衡剂	23.34	2.5	11.21
实施例 Y36-2	10% CAZY6-2	90% 平衡剂	38.45	4.34	18.23	对比例 Y36-2	10% DCAZY6-2	90% 平衡剂	25.78	2.79	13.74
实施例 Y37-1	10% CAZY7-1	90% 平衡剂	32.67	3.56	16.03	对比例 Y37-1	10% DCAZY7-1	90% 平衡剂	27.8	2.98	14.12
实施例 Y37-2	10% CAZY7-2	90% 平衡剂	35.02	4.01	16.69	对比例 Y37-2	10% DCAZY7-2	90% 平衡剂	23.69	2.62	11.82
实施例 Y38-1	10% CAZY8-1	90% 平衡剂	30.35	3.21	16.12				25.52	2.81	11.99
实施例 Y38-2	10% CAZY8-2	90% 平衡剂	38.85	4.46	18.62						
实施例 Y39-1	10% CAZY9-1	90% 平衡剂	28.58	2.96	14.27						
实施例 Y39-2	10% CAZY9-2	90% 平衡剂	36.51	4.21	17.31						
实施例 Y40-1	10% CAZY10-1	90% 平衡剂	27.51	2.89	13.12						
实施例 Y40-2	10% CAZY10-2	90% 平衡剂	35.68	4.02	17.15						
实施例 Y41-1	10% CAZY11-1	90% 平衡剂	30.69	3.46	16.98						
实施例 Y41-2	10% CAZY11-2	90% 平衡剂	38.61	4.31	18.02						
实施例 Y42-1	10% CAZY12-1	90% 平衡剂	28.13	2.81	14.02						
实施例 Y42-2	10% CAZY12-2	90% 平衡剂	35.84	4.16	17.12						
实施例 Y43-1	10% CAZY13-1	90% 平衡剂	27.03	2.8	13.02						
实施例 Y43-2	10% CAZY13-2	90% 平衡剂	34.79	3.87	17						

		催化剂	物料平衡, 重量%				催化剂	物料平衡, 重量%			
			液化气	乙烯产率	丙烯产率			液化气	乙烯产率	丙烯产率	
实施例 Y44-1	10% CAZY14-1	90% 平衡剂	34.14	3.67	16.89	对比例 Y44-1	10% DCAZY14-1	90% 平衡剂	23.65	2.74	10.86
实施例 Y44-2	10% CAZY14-2	90% 平衡剂	36.37	4.01	17.92	对比例 Y44-2	10% DCAZY14-2	90% 平衡剂	27.02	2.8	11.23
实施例 Y45-1	10% CAZY15-1	90% 平衡剂	31.54	3.34	16.09	对比例 Y45-1	10% DCAZY15-1	90% 平衡剂	23.62	2.34	10.68
实施例 Y45-2	10% CAZY15-2	90% 平衡剂	35.43	3.87	17.1	对比例 Y45-2	10% DCAZY15-2	90% 平衡剂	25.6	2.45	11.03
实施例 Y46-1	10% CAZY16-1	90% 平衡剂	33.65	3.45	16.68	对比例 Y46-1	10% DCAZY16-1	90% 平衡剂	23.95	2.48	11.02
实施例 Y46-2	10% CAZY16-2	90% 平衡剂	36.56	4.16	17.76	对比例 Y46-2	10% DCAZY16-2	90% 平衡剂	25.84	2.67	11.43
实施例 Y47-1	10% CAZY17-1	90% 平衡剂	30.45	3.23	15.03	对比例 Y47-1	10% DCAZY17-1	90% 平衡剂	22.68	2.28	11.03
实施例 Y47-2	10% CAZY17-2	90% 平衡剂	33.13	3.31	16.05	对比例 Y47-2	10% DCAZY17-2	90% 平衡剂	23.12	2.34	11.11
实施例 Y48-1	10% CAZY18-1	90% 平衡剂	34.16	3.65	16.69	对比例 Y48-1	10% DCAZY18-1	90% 平衡剂	23.46	2.56	12.83
实施例 Y48-2	10% CAZY18-2	90% 平衡剂	37.57	4.16	17.53	对比例 Y48-2	10% DCAZY18-2	90% 平衡剂	26.12	2.84	13.69
实施例 Y49-1	10% CAZY19-1	90% 平衡剂	31.34	3.23	15.13	对比例 Y49-1	10% DCAZY19-1	90% 平衡剂	22.17	2.53	11.23
实施例 Y49-2	10% CAZY19-2	90% 平衡剂	33.74	3.87	16.12	对比例 Y49-2	10% DCAZY19-2	90% 平衡剂	24.79	2.67	11.79
实施例 Y50-1	10% CAZY20-1	90% 平衡剂	32.07	3.36	15.78	对比例 Y50-1	10% DCAZY20-1	90% 平衡剂	22.73	2.87	11.63
实施例 Y50-2	10% CAZY20-2	90% 平衡剂	34.46	3.89	16.54	对比例 Y50-2	10% DCAZY20-2	90% 平衡剂	24.56	2.69	11.98
实施例 Y51-1	10% CAZY21-1	90% 平衡剂	28.67	3.12	15.68						
实施例 Y51-2	10% CAZY21-2	90% 平衡剂	36.13	4.13	17.58						
实施例 Y52-1	10% CAZY22-1	90% 平衡剂	26.89	2.78	13.95						
实施例 Y52-2	10% CAZY22-2	90% 平衡剂	34.68	4.01	16.35						
实施例 Y53-1	10% CAZY23-1	90% 平衡剂	26.56	2.59	12.69						
实施例 Y53-2	10% CAZY23-2	90% 平衡剂	34.12	3.87	16.02						
实施例 Y54-1	10% CAZY24-1	90% 平衡剂	28.95	3.24	16.12						
实施例 Y54-2	10% CAZY24-2	90% 平衡剂	36.59	4.14	17.28						
实施例 Y55-1	10% CAZY25-1	90% 平衡剂	27.02	2.65	13.61						
实施例 Y55-2	10% CAZY25-2	90% 平衡剂	33.72	4.01	16.47						
实施例 Y56-1	10% CAZY26-1	90% 平衡剂	26.23	2.67	12.71						
实施例 Y56-2	10% CAZY26-2	90% 平衡剂	33.61	3.78	16.13						

	催化剂	物料平衡, 重量%			催化剂	物料平衡, 重量%		
		液化气	乙烯产率	丙烯产率		液化气	乙烯产率	丙烯产率
实施例 Y57-1	10% CAZY27-1	28.68	3.12	15.45				
实施例 Y57-2	10% CAZY27-2	36.23	4.34	18.01				
实施例 Y58-1	10% CAZY28-1	26.46	2.46	13.43				
实施例 Y58-2	10% CAZY28-2	34.87	4.13	16.73				
实施例 Y59-1	10% CAZY29-1	26.24	2.46	13.01				
实施例 Y59-2	10% CAZY29-2	33.62	3.74	16.35				
实施例 Y60-1	10% CAZY30-1	28.89	3.17	15.78				
实施例 Y60-2	10% CAZY30-2	36.9	4.12	16.92				
实施例 Y61-1	10% CAZY31-1	26.46	2.23	13.13				
实施例 Y61-2	10% CAZY31-2	34.82	4.01	16.34				
实施例 Y62-1	10% CAZY32-1	26.02	2.34	12.64				
实施例 Y62-2	10% CAZY32-2	33.23	3.46	16.03				
实施例 Y63-1	10% CAZY33-1	33.61	3.84	17.51				
实施例 Y63-2	10% CAZY33-2	41.78	4.24	18.61				
实施例 Y64-1	10% CAZY34-1	33.14	3.78	17.48				
实施例 Y64-2	10% CAZY34-2	41.01	4.01	18.12				
实施例 Y65-1	10% CAZY35-1	33.24	3.68	17.12				
实施例 Y65-2	10% CAZY35-2	41.16	4.03	18.1				
实施例 Y66-1	10% CAZY36-1	33.12	3.45	16.12	10% DCAZY36-1	90% 平衡剂	22.76	2.35
实施例 Y66-2	10% CAZY36-2	36.63	3.78	16.96	10% DCAZY36-2	90% 平衡剂	25.56	3.02
实施例 Y67-1	10% CAZY37-1	36.68	3.88	15.33	10% DCAZY37-1	90% 平衡剂	25.93	2.61
实施例 Y67-2	10% CAZY37-2	40.39	4.32	15.97	10% DCAZY37-2	90% 平衡剂	28.99	2.97
实施例 Y68-1	10% CAZY38-1	33.85	3.73	16.44	10% DCAZY38-1	90% 平衡剂	27.35	2.77
实施例 Y68-2	10% CAZY38-2	40.43	4.55	18.27	10% DCAZY38-2	90% 平衡剂	28.52	2.93

同实施例 Y69-1，区别在于分别采用对比例 Y31-1 和对比例 Y31-2 的催化裂解对比催化剂 DCAZY1-1、DCAZY1-2。

各个含催化裂解催化剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果表 9。

实施例 Y70-1、实施例 Y70-2

实施例 Y70-1、实施例 Y70-2 分别采用实施例 Y44-1 和实施例 Y44-2 的催化裂解催化剂 CAZY14-1、CAZY14-2。催化裂解的原料油为表 5 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 9 给出了各个含催化裂解催化剂的催化剂混合物的重量组成及反应结果。

对比例 Y70-1、对比例 Y70-2

同实施例 Y70-1，区别在于分别采用对比例 Y44-1 和对比例 Y44-2 的催化裂解对比催化剂 DCAZY14-1、DCAZY14-2。

各个含催化裂解催化剂对比样品的催化剂混合物的重量组成及反应结果表 9。

表 9

	催化剂		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 Y69-1	10% CAZY1-1	90% 平衡剂	78.82	13.56
实施例 Y69-2	10% CAZY1-2	90% 平衡剂	82.56	15.12
对比例 Y69-1	10% DCAZY1-1	90% 平衡剂	70.59	9.5
对比例 Y69-2	10% DCAZY1-2	90% 平衡剂	73.49	10.12
实施例 Y70-1	10% CAZY14-1	90% 平衡剂	77.83	14.01
实施例 Y70-2	10% CAZY14-2	90% 平衡剂	83.12	15.18
对比例 Y70-1	10% DCAZY14-1	90% 平衡剂	71.72	9.56
对比例 Y70-2	10% DCAZY14-2	90% 平衡剂	73.05	10.12

实施例 Y71-1

同实施例 Y31-1，区别在于其中的 Y 型分子筛（PSRY）以 HRY-1 替换。制得催化剂样品，编号 CAZY39-1。评价同实施例 Y31-1，结果见表 10。

实施例 Y71-2

同实施例 Y31-1，区别在于其中的 Y 型分子筛（PSRY）以 HRY-1 替换。制得催化剂样品，编号 CAZY39-2。评价同实施例 Y31-1，结果见表 10。

对比例 Y71-1

同实施例 Y31-1，区别在于其中的 Y 型分子筛（PSRY）以 HRY-1 替换。制得催化剂对比样品，编号 DCAZY39-1。评价同实施例 Y31-1，结果见表 10。

对比例 Y71-2

同实施例 Y31-1，区别在于其中的 Y 型分子筛（PSRY）以 HRY-1 替换。制得催化剂对比样品，编号 DCAZY39-2。评价同实施例 Y31-1，结果见表 10。

表 10

项目	物料平衡，重量%		
	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 Y71-1	36.75	3.98	16.87
实施例 Y71-2	39.43	4.45	17.95
对比例 Y71-1	25.58	2.89	11.96
对比例 Y71-2	26.84	2.98	12.23