

催化裂解组合催化剂及其制备方法与应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 11 月 09 日提交的中国专利申请 202311489064.8 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及裂解催化剂制备技术领域，具体涉及一种催化裂解组合催化剂及其制备方法与应用。

背景技术

我国的“双碳”战略需求以及新能源汽车对传统燃油车市场的影响，我国成品油市场正趋于饱和，柴油已经过了消费峰值，汽油正在接近消费峰值，航空煤油还有一定的增长空间。

基于全球化工产品需求，特别是对乙烯、丙烯等化工原料需求增加，开发催化裂解制化学品技术不仅可以有效改善以燃料油产品为主的催化裂化技术，通过改善反应条件或更换催化剂，进而实现调控产品分布，且改造成本较低，催化裂解催化剂技术是现阶段由炼油向化工转型的技术核心。然而，常规的催化裂化催化剂低碳烯烃的产率不高，很难满足市场的需求。此外，催化裂化产物中重质油品的收率也是衡量催化裂化催化剂在炼厂应用中的关键指标之一。因此开发能够处理重质原料油且多产低碳烯烃的催化裂解催化剂是非常有必要的。

CN111718231A 公开了一种原油直接催化转化制乙烯和丙烯的方法，对轻油和重油分别使用不同催化剂，轻油使用 Y 和 ZSM-5 分子筛为主要活性组分的催化剂，重油使用多种分子筛混合的主要活性组分的催化剂，步骤繁杂，不能同时催化裂解轻油、重油。

CN112642472B 公开了一种用于烃油转化生产低碳烯烃和 BTX 的铝溶胶粘结剂催化剂及其制备方法和应用，以 FAU 结构分子筛和 IMF 结构分子筛为主要活性组分的催化剂，但作为主催化剂，在催化裂解过程中低碳烯烃收率难以进一步提高。并且现阶段的重油催化裂解制低碳烯烃催化剂，大多数以传统催化裂化主催化剂混合少量增产低碳烯烃助催化剂的方式为主，旨在降低低碳烯烃产品发生氢转移等二次反应，但是目前催化裂化催化剂加入丙烯助剂形成的混合催化剂，在增加丙烯收率的同时重油和柴油转化能力降低，导致重油转化率较低，柴油收率较高。

因此，需要研发一种催化裂解催化剂，该催化剂在提高丙烯的收率的同时不降低重油油品和柴油的转化能力。也即，该催化剂具备在催化裂解重质原料油时能够在提高丙烯收率的同时不会增

加重油产品和柴油收率的优点。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的催化裂解催化剂在提高低碳烯烃收率的同时重油产品和柴油转化能力低的问题，提供一种催化裂解组合催化剂及其制备方法与应用，该组合催化剂的耐磨损性能好，丙烯选择性高，提高低碳烯烃收率的同时，重油产品和柴油的收率基本不增加。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种催化裂解组合催化剂，其中，该组合催化剂包括催化剂 A 和催化剂 B；其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7-0.79\text{g/cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81-0.87\text{g/cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 $0.88-0.95$ ；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 $2-4:1$ 。

本发明第二方面提供一种催化裂解组合催化剂的制备方法，其中，该方法包括：

- (1) 将分子筛、第一粘结剂和水进行打浆，得到预粘结分子筛浆液；
- (2) 将黏土、第二粘结剂、无机酸和水充分混合形成基质浆液，然后进行熟化；
- (3) 将所述预粘结分子筛浆液与熟化后的基质浆液充分混合，再加入剩余第一粘结剂混合均匀，得到催化剂浆液；
- (4) 将所述催化剂浆液进行均质、喷雾干燥和焙烧处理，得到所述催化剂 A 或催化剂 B；
- (5) 将催化剂 A 和催化剂 B 混合，得到所述组合催化剂；

其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7-0.79\text{g/cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81-0.87\text{g/cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 $0.88-0.95$ ；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 $2-4:1$ 。

本发明第三方面提供一种由前述第一方面所述的催化裂解组合催化剂或前述第二方面所述的方法制得的催化裂解组合催化剂在重油裂化裂解中的应用。

通过上述技术方案，本发明能够获得如下技术效果：

(1) 本发明提供的催化裂解组合催化剂，通过降低催化剂 A 中 Y 型分子筛的含量，并且减少催化剂 A 和催化剂 B 的堆密度差值，有利于促进催化剂 B 表面的重油和柴油转化，避免传统方法加入高堆密度比组分导致催化剂重油和柴油收率增加的问题，更高效转化成汽油扩散至分子筛活性中心，提高低碳烯烃收率。

(2) 本发明提供的催化裂解组合催化剂，通过将第一粘结剂和第二粘结分步加入的方式制备

高择型（ZSM-5）含量组合催化剂，减少了粘结剂的用量；并且采用的 Y 分子筛中硅铝比较低，更有利于与粘结剂结合，所制备的催化剂强度好，磨损指数低且偏差小，抗磨损能力强。

（3）本发明提供的催化裂解组合催化剂，在重油催化裂解过程中，满足在降低 Y 分子筛用量的前提下，提高低碳烯烃的收率的同时重油产品和柴油收率不变，液化气收率高且液化气中丙烯浓度较高，综合经济效益大幅提升。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供了一种催化裂解组合催化剂，其中，该组合催化剂包括催化剂 A 和催化剂 B；其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7-0.79\text{g/cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81-0.87\text{g/cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 0.88-0.95；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 2-4：1。

在本发明中，所述催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 0.88-0.95，例如，0.88、0.89、0.9、0.91、0.92、0.93、0.94、0.95，以及任意两个数值组成的范围中的任意值；所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 2-4：1，例如，可以为 2：1、2.5：1、3：1、3.5：1、4：1，以及任意两个数值组成的范围中的任意值。将催化剂 A 的堆密度、催化剂 B 的堆密度、催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比和催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比控制在所述范围内，有利于提高催化裂解组合催化剂的强度以及催化裂解组合催化剂在重质原料油催化裂解过程中的催化活性，能够在提高低碳烯烃收率和低碳烯烃中丙烯的选择性的同时，在 Y 型分子筛含量降低的前提下，保持重油产品和柴油的产率不增加，取得优异的催化效果。其中，重油产品的收率与重质油原料的处理能力的相关，在本发明中，通过控制重油产品的收率，能够提高重质油原料的处理能力。

常规的催化裂化催化剂中，Y 分子筛含量高，因此在重油产品和柴油转化方面优势较为明显。以对比例 1、对比例 4 和实施例 1 为例，对比例 1 中采用 Y 分子筛含量为 15% 的纯催化剂进行转化，重油产品收率为 11.19%，柴油收率为 19.08%。对比例 4 中降低 Y 分子筛用量，重油产品收率为 12.67%，柴油收率为 19.84%，重油和柴油收率均明显提升。实施例 1 在降低 Y 分子筛用量下，

重油收率为 11.28%，柴油收率为 19.10%，基本不变，但与此同时丙烯收率增加 1.19 个百分点。因此，采用催化裂解组合催化剂，可以解决 Y 分子筛含量降低导致的重油产品、柴油收率增加的问题。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 A 和催化剂 B 的重量比为 1-9: 1，优选为 7-26: 3。在本发明中，将所述催化剂 A 和催化剂 B 的重量比控制在上述范围内，有利于提高催化裂解组合催化剂的低碳烯烃收率和丙烯选择性，且保持重油产品和柴油的产率不增加。在优选范围内，有利于使催化裂解组合催化剂具有更好的催化效果。所述催化剂 A 与催化剂 B 的重量比小于 1: 1，催化裂解组合催化剂的丙烯收率较低，重油产品和柴油收率增加。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 A 的孔体积为 $0.31-0.37\text{cm}^3/\text{g}$ ；所述催化剂 B 的孔体积为 $0.29-0.31\text{cm}^3/\text{g}$ 。在本发明中，将催化剂 A 和催化剂 B 的孔体积控制在上述范围内，有利于使催化裂解组合催化剂具有较好的催化性能。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 A 含有 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、粘结剂和黏土；其中，以催化剂 A 干基重量为基准，以干基计所述催化剂 A 中包含：10-25 重量%的 Y 型分子筛、15-35 重量%的改性 ZSM-5、15-27 重量%的粘结剂和 30-50 重量%的黏土。或者，以催化剂 A 总质量为基准，包含：10-25 重量%的 Y 型分子筛、15-35 重量%的改性 ZSM-5、15-27 重量%的粘结剂和 30-50 重量%的黏土。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 B 含有 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、粘结剂和黏土；其中，以催化剂 B 干基重量为基准，以干基计所述催化剂 B 中包含：3-8 重量%的 Y 型分子筛、25-40 重量%的改性 ZSM-5、15-27 重量%的粘结剂和 30-50 重量%的黏土。或者，以催化剂 B 总质量为基准，包含：3-8 重量%的 Y 型分子筛、25-40 重量%的改性 ZSM-5、15-27 重量%的粘结剂和 30-50 重量%的黏土。

在本发明中，催化剂 A 和催化剂 B 的分子筛原料组成种类相同，主要区别在于，Y 型分子筛和的改性 ZSM-5 分子筛的含量不同。将催化剂 A 和催化剂 B 中的 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、粘结剂和黏土的含量控制在上述范围，有利于得到堆密度和堆密度比满足要求的催化剂 A 和催化剂 B，从而使得催化裂解组合催化剂能够解决重油产品和柴油收率增加的问题，提高低碳烯烃的收率和丙烯选择性。其中，在本发明中，催化剂 A 和催化剂 B 中 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、粘结剂和黏土的含量，为制备催化剂时所添加的原料的理论计算量。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 Y 型分子筛的硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 3.1-5。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 Y 型分子筛选自 ReUSY 型和/或 USY 型分子筛。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 ReUSY 型分子筛中 Re_2O_3 含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 包括改性元素氧化物和 ZSM-5；其中，所述改性元素氧化物中的改性元素选自磷、碱土金属元素和过渡金属元素中的至少一种，优选为至少两种。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述碱土金属元素为 Mg。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述过渡金属元素选自 Fe、Co、Ni、Zn 和 Cu 中的至少一种。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 中改性元素氧化物的含量为 1.5-5wt%。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 为 P_2O_5 -ZnO 改性 ZSM-5；其中， P_2O_5 的质量含量为 2-3%，ZnO 的质量含量为 0.1-1%。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述粘结剂选自氧化铝和/或氧化硅，优选为氧化铝。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述黏土选自高岭土、埃洛石和膨润土中的至少一种，优选为高岭土。

本发明第二方面提供一种催化裂解组合催化剂的制备方法，其中，该方法包括：

- (1) 将 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、部分第一粘结剂和水进行打浆，得到预粘结分子筛浆液；
- (2) 将黏土、第二粘结剂、无机酸和水充分混合形成基质浆液，然后进行熟化；
- (3) 将所述预粘结分子筛浆液与熟化后的基质浆液充分混合，再加入剩余第一粘结剂混合均匀，得到催化剂浆液；
- (4) 将所述催化剂浆液进行均质、喷雾干燥和焙烧处理，得到所述催化剂 A 或催化剂 B；
- (5) 将催化剂 A 和催化剂 B 混合，得到所述组合催化剂；

其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7\text{-}0.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81\text{-}0.87\text{g}/\text{cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 0.88-0.95；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 2-4：1。

在本发明中，催化剂 A 和催化剂 B 的制备方法制得的催化剂 A 与催化剂 B 之间的适应性较好，催化剂 A 和催化剂 B 间的磨损强度相差较小，从而使两种催化剂间的磨损消耗较低。

在步骤 (1) 中：

在本发明的一些实施方式中，优选地，在催化剂 A 的制备方法中，以预粘结分子筛浆液干基重量为基准，以干基计所述预粘结分子筛浆液中 Y 型分子筛和改性 ZSM-5 的重量比为 (10-25)：(15-35)。

在本发明的一些实施方式中，优选地，在催化剂 B 的制备方法中，以预粘结分子筛浆液干基重量为基准，以干基计所述预粘结分子筛浆液中 Y 型分子筛和改性 ZSM-5 的重量比为 (3-8) : (25-40)。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 Y 型分子筛的硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 3.1-5。在本发明中，所述 Y 型分子筛的硅铝比较低，有利于与粘结剂结合，从而提高催化裂解组合催化剂的抗磨损性能。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 Y 型分子筛选自 ReUSY 型和/或 USY 型分子筛。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述 ReUSY 型分子筛中 Re_2O_3 含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 。在本发明中，将 ReUSY 型分子筛中 Re_2O_3 含量控制在上述范围内，有利于保证催化剂的水热稳定性的同时减少催化剂的氢转移能力，提高低碳烯烃产品收率。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 中所含的改性元素选自磷、碱土金属元素和过渡金属元素中的至少一种，优选为至少两种。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述碱土金属元素为 Mg。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述过渡金属元素选自 Fe、Co、Ni、Zn 和 Cu 中的至少一种。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 中的改性元素以氧化物计的含量为 1.5-5wt%。其中，在本发明中，改性 ZSM-5 可按照公知的方法进行制备，本发明不再一一赘述。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述改性 ZSM-5 为 P_2O_5 -ZnO 改性 ZSM-5；其中， P_2O_5 的质量含量为 2-3%，ZnO 的质量含量为 0.1-1%。

在本发明的一些实施方式中，优选地，第一粘结剂至少分为部分第一粘结剂和剩余第一粘结剂。其中，部分第一粘结剂用在步骤 (1) 中，剩余第一粘结剂用在步骤 (3) 中。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述第一粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的至少一种，优选为硅溶胶和/或铝溶胶。在本发明中，采用部分第一粘结剂的作用是作为成型助剂，将部分第一粘结剂与 Y 型分子筛和改性 ZSM-5 配合，得到的催化裂解组合催化剂用于重油催化裂解时能够改善大分子烃在基质中的裂解，具有较好的催化裂解效果，能够在提高低碳烯烃收率的同时保持重油和柴油收率不增加。

在本发明的一些实施方式中，优选地，在 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、部分第一粘结剂和水混合得到预粘结分子筛浆液的过程中，本发明对水的用量没有特别的限定，只要能够将 Y 型分子筛、改性 ZSM-5 和部分第一粘结剂充分混合得到预粘结分子筛浆液即可。例如，以预粘结分子筛浆液

的总量为基准，所述水的用量为 35-40 重量%；另外水没有具体限定，优选为去离子水。

在步骤（2）中：

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述第二粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的至少一种，优选为拟薄水铝石。

在本发明的一些实施方式中，优选地，以干基计，所述第一粘结剂和第二粘结剂的重量比为（7-12）：（8-15）。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述黏土选自高岭土、埃洛石和膨润土中的至少一种，优选为高岭土。

在本发明的一些实施方式中，优选地，以干基计，所述黏土与第二粘结剂的重量比为（30-50）：（8-15）。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述的无机酸选自盐酸、硝酸和硫酸中的至少一种。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述无机酸（以 H^+ 计）与第二粘结剂（以干基计）的摩尔比为 0.1-0.5：1。在本发明中，在第二粘结剂中加入无机酸进行适度胶溶，有利于提高所形成的基质浆液的流动性。

在本发明的一些实施方式中，将黏土、第二粘结剂、无机酸和水混合形成基质浆液，其中，本发明对步骤（2）中的混合的方式没有具体限定，优选情况下，该混合在搅拌条件下进行，其中搅拌的条件没有具体限定，例如，可以在 100-150r/min 的搅拌条件下进行。在形成基质浆液的过程中，水的用量没有特别的限定，只要能够将黏土、第二粘结剂和无机酸充分混合得到基质浆液即可，例如，以基质浆液的总量为基准，所述水的用量为 35-40 重量%；另外水没有具体限定，优选为去离子水。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述熟化的操作条件包括：熟化温度为 70-80℃，熟化时间为 0.5-1.5h。

在步骤（3）中：

在本发明的一些实施方式中，优选地，以干基计，所述部分第一粘结剂和剩余第一粘结剂的重量比为 1：1-9。也即，在本发明中，部分第一粘结剂的质量占第一粘结剂的 10-50%，剩余第一粘结剂的质量占第一粘结剂的 50-90%。

其中，在本发明中，采用部分第一粘结剂、剩余第一粘结剂和第二粘结剂分步加入的方式，有利于增加催化裂解组合催化剂的耐磨损性能。

在步骤（4）中：

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述均质指的是采用公知的具备分散功能的设备，例如高速分散机、胶体磨等对催化剂浆液进行高速分散，以实现颗粒度降低及均匀的效果。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述喷雾干燥的温度为 370-450℃；所述焙烧的温度为 400-550℃，时间为 0.5-2h。

在本发明中，将喷雾干燥的温度，焙烧处理的温度以及时间，控制在上述范围内，有利于形成具有较好强度的催化剂，该催化剂在重油催化裂解过程中，能够在提高低碳烯烃收率的同时保证重油产品和柴油收率基本不变。

在本发明的一些实施方式中，进一步优选地，所述喷雾干燥的温度为 370-450℃，时间为 0.05-10min；所述焙烧的温度为 400-550℃，时间为 0.5-2h。在本发明中，从室温到设定的焙烧温度的升温速率为 5-15℃/min，焙烧气氛为空气气氛。在本发明中，将喷雾干燥和焙烧处理的温度和时间控制在上述范围内，有利于催化剂浆液的干燥和焙烧处理，有利于形成具有较好强度的催化剂，该催化剂在重油催化裂解过程中，能够提高低碳烯烃的收率的同时，保证重油和柴油收率基本不变。优选情况下，该混合在搅拌的条件下进行，其中，搅拌的条件没有具体限定，例如，可以在 50-70r/min 的搅拌条件下进行。

在步骤（5）中：

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 A 和催化剂 B 的重量比为 1-9：1，优选为 7-26：3。

在本发明的一些实施方式中，优选地，所述催化剂 A 和催化剂 B 混合过程包括但不限于研磨混合、过筛混合、搅拌混合等混合方式中的一种或多种，优选情况下，该混合在搅拌的条件下进行，其中，搅拌的条件没有具体限定，例如，可以在 50-70r/min 的搅拌条件下进行。

本发明第三方面提供一种由前述第一方面所述的催化裂解组合催化剂或前述第二方面所述的方法制得的催化裂解组合催化剂在重油催化裂解中的应用。

本发明中，没有特别说明的情况下，所有物料的用量均指的以干基计。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述：

本发明的主要分析方法：

孔体积测试：按照 NB/SH/T 0955 标准方法测定；

堆积密度测试：按照 NB/SH/T 0954 标准方法测定；

磨损指数测试：按照 NB/SH/T 0964 标准方法测定；

微反应活性测试：按照 NB/SH/T 0952 标准方法测定；

性能评价：反应性能采用 ACE 装置评价，所用的原料油均为 ACE 标油，性质见表 1，催化剂评价前经过 800℃、100 体积%水蒸气老化 17h；催化反应温度为 530℃，剂油比为 6；

重质原料油转化率 (wt%) = 100 (wt%) - 重油产品收率 (wt%) - 柴油产品收率 (wt%)；其中在本发明中，重质原料油在催化裂解组合催化剂作用下，转化为焦炭、干气、液化气、汽油、柴油和重油产品。液化气中含有 C₂-C₄ 烯烃。

C₂-C₄ 烯烃收率 (wt%) = 乙烯收率 (wt%) + 丙烯收率 (wt%) + 丁烯收率 (wt%)；

丙烯选择性 (wt%) = 丙烯收率 (wt%) × 100 (wt%) / 液化气收率 (wt%)。

本发明的主要原料及来源：

ReUSY-1 分子筛：购自兰州石化催化剂厂，工业级，稀土含量（以 Re₂O₃ 计）为 2.5wt%，硅铝比（SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比）为 3.3；

ReUSY-2 分子筛：购自兰州石化催化剂厂，工业级，稀土含量（以 Re₂O₃ 计）为 3wt%，硅铝比（SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比）为 3.2；

USY 型分子筛：购自兰州石化催化剂厂，工业级，硅铝比（SiO₂/Al₂O₃）为 3.2；

改性 ZSM-5 为 P₂O₅-ZnO 改性 ZSM-5，购自兰州石化催化剂厂，磷含量（以 P₂O₅ 计）为 2.5wt%，锌含量（以 ZnO 计）为 0.5wt%；

硅溶胶：购自兰州石化催化剂厂，固含量为 30 重量%；

铝溶胶：购自兰州石化催化剂厂，固含量为 20 重量%；

拟薄水铝石：购自兰州石化催化剂厂，工业级；

高岭土：购自兰州石化催化剂厂，工业级；

盐酸：购自国药集团，分析纯，浓度为 36 重量%。

实施例 1

催化剂 A 的制备：

(1) 将 ReUSY-1 分子筛、P₂O₅-ZnO 改性 ZSM-5、部分铝溶胶加入去离子水中混合均匀，打浆 60min，得到预粘结分子筛浆液，其中，以干基计，部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量（部分铝溶胶和剩余铝溶胶的质量之和）的 40%；

(2) 在搅拌条件下，将高岭土、拟薄水铝石和盐酸加入去离子水中，混合均匀后，在 60℃ 的温度下熟化 1h，得到熟化后的基质浆液，其中，加入的盐酸（以 H⁺ 计）与拟薄水铝石（以 Al₂O₃

计)的摩尔比为 0.14;

(3)将上述分子筛浆液与上述熟化后的基质浆液充分混合,加入剩余铝溶胶,继续打浆 30min,得到催化剂浆液;

(4)将得到的催化剂浆液经过均质后,在 400℃下喷雾干燥成型,再经过 500℃焙烧 1h,得到催化剂 A。

催化剂 B 的制备:

按照催化剂 A 的制备方法进行,不同的是,

步骤(1)中,用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛,以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

(5)将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 17:3 的比例混合,得到催化裂解组合催化剂。

其中,催化剂 A 和催化剂 B 的配方(也即制备过程中所使用的原料(以干重计)的重量份)如表 2 所示,催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

实施例 2

催化剂 A 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行,不同的是,

步骤(1)中,用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛,催化剂 A 的配方如表 2 所示,以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

催化剂 B 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行,不同的是,

步骤(1)中,用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛,催化剂 B 的配方如表 2 所示,以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

步骤(5)中,将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 1:1 的比例混合,得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

实施例 3

催化剂 A 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行,不同的是,

步骤(1)中,用 ReUSY-2 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛,催化剂 A 的配方如表 2 所示,以干

基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 50%。

催化剂 B 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛，催化剂 B 的配方如表 2 所示，以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

步骤（5）中，将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 17：3 的比例混合，得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

实施例 4

催化剂 A 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，催化剂 A 的配方如表 2 所示。

催化剂 B 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛，催化剂 B 的配方如表 2 所示，以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

步骤（5）中，将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 9：1 的比例混合，得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

实施例 5

催化剂 A 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，催化剂 A 的配方如表 2 所示，以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 50%。

催化剂 B 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛，催化剂 B 的配方如表 2 所示。

步骤（5）中，将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 9：1 混合，得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

实施例 6

催化剂 A 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行。

催化剂 B 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行。

区别在于: 步骤 (5) 中, 将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 10: 1 混合, 得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

对比例 1

按照实施例 1 的方法制备催化剂 A, 不同的是, 省略催化剂 B 的制备和步骤 (5)。

催化剂 A 的配方如表 2 所示, 催化剂 A 的性能参数及组合催化剂 (也即催化剂 A) 的效果如表 3 所示。

对比例 2

催化剂 A 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行, 不同的是,

步骤 (1) 中, 用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛, 催化剂 A 的配方如表 2 所示, 以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 10%。

催化剂 B 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行, 不同的是,

步骤 (1) 中, 用 USY 分子筛代替 ReUSY-1 分子筛, 催化剂 B 的配方如表 2 所示, 以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 20%。

步骤 (5) 中, 将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 1: 1 的比例混合, 得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

对比例 3

催化剂 A 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行。

催化剂 B 的制备:

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，
步骤（1）中，催化剂 B 的配方如表 2 所示，以干基计部分铝溶胶的用量占铝溶胶总量的 5%。
步骤（5）中，将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 17：3 的比例混合，得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

对比例 4

催化剂 A 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行。

催化剂 B 的制备：

按照实施例 1 中催化剂 A 的制备方法进行，不同的是，

步骤（1）中，不加入 Y 型分子筛，将铝溶胶替换为硅溶胶，以干基计部分硅溶胶的用量占硅溶胶总量的 100%；

步骤（3）中，不加入剩余硅溶胶，而是加入 75v%磷酸，调节催化剂浆液放入 PH 值为 3。

步骤（5）中，将催化剂 A 和催化剂 B 按质量比为 17：3 混合，得到催化裂解组合催化剂。催化剂 A 和催化剂 B 的配方如表 2 所示，催化剂 A 和催化剂 B 的性能参数及组合催化剂的效果如表 3 所示。

对比例 5

只有催化剂 A，且催化剂 A 与对比例 2 中催化剂 A 的制备方法相同。

表 1 重质原料油的性质

项目	ACE评价标油
密度(20℃)/(kg/cm ³)	0.90
残炭, m%	0.47
饱和分/S, m%	56.51
芳香分/Ar, m%	33.51
胶质/R, m%	5.55
沥青质, m%	4.61
碳含量, m%	86.88
氢含量, m%	12.66

表 2 催化剂 A 和 B 的配方

编号		Y 型分子筛	改性 ZSM-5	铝溶胶	硅溶胶	拟薄水铝石	高岭土
实施例1	催化剂 A	R-1/15	25	10	0	10	40
	催化剂 B	U/5	30	10	0	15	40
实施例2	催化剂 A	U/25	20	10	0	15	30
	催化剂 B	U/7	32	8	0	14	38
实施例3	催化剂 A	R-2/12	28	12	0	15	35
	催化剂 B	U/3	34	10	0	8	45
实施例4	催化剂 A	R-1/20	30	7	0	11	32
	催化剂 B	U/8	40	10	0	12	30
实施例5	催化剂 A	R-1/15	35	10	0	10	30
	催化剂 B	U/5	27	4	4	10	50
实施例6	催化剂 A	R-1/15	25	10	0	10	40
	催化剂 B	U/5	30	10	0	15	40
对比例1	催化剂 A	R-1/15	25	10	0	10	40
	催化剂 B	0	0	0	0	0	0
对比例2	催化剂 A	U/25	20	10	0	15	30
	催化剂 B	U/15	23	8	0	14	38
对比例3	催化剂 A	R-1/15	25	10	0	10	40
	催化剂 B	U/2	33	10	0	15	40
对比例4	催化剂 A	R-1/15	25	10	0	10	40
	催化剂 B	0	38	0	8	15	39
对比例5	催化剂 A	U/25	20	10	0	15	30
	催化剂 B	0	0	0	0	0	0

表 2 中各组分的含量为以干基计的重量百含量。R-1 表示 ReUSY-1 分子筛，R-2 表示 ReUSY-2 分子筛，U 表示 USY 型分子筛。催化剂 A 和催化剂 B 中各组分的含量为投料量的理论计算值。

表 3 催化剂的性能参数及组合催化剂的效果

编号		实施例					
		1	2	3	4	5	6
孔体积/(cm ³ /g)	催化剂 A	0.34	0.37	0.33	0.31	0.32	0.34
	催化剂 B	0.30	0.31	0.29	0.30	0.30	0.30
堆密度/(g/cm ³)	催化剂 A	0.75	0.73	0.79	0.77	0.75	0.75
	催化剂 B	0.84	0.83	0.87	0.81	0.85	0.84
堆密度比/(1/2)	催化剂 A/催化剂 B	0.89	0.88	0.91	0.95	0.88	0.89
磨损指数/(m·h ⁻¹ %)	催化剂 A	1.5	1.2	1.6	2.0	1.2	1.5
	催化剂 B	1.4	1.9	2.1	1.7	1.8	1.4
微反活性/(wt%, 800℃×4h)	催化剂 A	57	61	57	58	58	57
	催化剂 B	52	53	50	55	52	52

重质原料油转化率/(wt%)	69.62	71.31	67.61	71.56	68.84	70.30
丙烯收率/(wt%)	13.41	13.72	13.75	15.30	13.32	13.20
C ₂ -C ₄ 烯烃收率/(wt%)	26.58	27.14	27.25	30.29	26.58	26.51
液化气收率/(wt%)	29.68	30.68	29.54	32.83	29.63	30.08
汽油收率/(wt%)	26.97	27.18	26.50	25.62	26.69	27.26
柴油收率/(wt%)	19.10	18.91	19.73	17.62	19.20	18.48
重油产品收率/(wt%)	11.28	9.78	12.67	10.83	11.96	11.22
丙烯选择性/(wt%)	45.18	44.72	46.55	46.53	44.93	43.88

表 3（续）

编号		对比例				
		1	2	3	4	5
孔体积/ (cm ³ /g)	催化剂 A	0.34	0.37	0.34	0.34	0.37
	催化剂 B	-	0.33	0.27	0.28	-
堆密度/ (g/ cm ³)	催化剂 A	0.75	0.73	0.75	0.75	0.73
	催化剂 B	-	0.76	0.88	0.90	-
堆密度比/(1/2)	催化剂 A/催化剂 B	-	0.96	0.85	0.83	-
磨损指数/ (m·h ⁻¹ %)	催化剂 A	1.5	1.2	1.5	1.5	1.2
	催化剂 B	-	1.4	2.3	3.0	-
微反活性/ (wt%, 800℃×4h)	催化剂 A	57	61	57	57	61
	催化剂 B	-	57	48	43	-
重质原料油转化率/(wt%)		69.72	72.52	68.49	67.50	72.76
丙烯收率/(wt%)		12.22	13.08	12.73	12.57	11.33
C ₂ -C ₄ 烯烃收率/(wt%)		25.06	26.71	25.41	25.09	23.37
液化气收率/(wt%)		28.54	30.59	28.64	28.11	29.08
汽油收率/(wt%)		28.74	29.65	26.72	26.75	36.27
柴油收率/(wt%)		19.08	17.90	18.81	19.84	17.02
重油产品收率/(wt%)		11.19	9.58	12.70	12.67	10.21
丙烯选择性/(wt%)		42.82	42.76	44.45	44.72	38.96

本发明提供的催化裂解组合催化剂磨损指数较小，用于重质原料油催化裂解具有较高的低碳烯烃收率（C₂-C₄ 烯烃收率在 26.51-30.29%之间）和较高丙烯选择性（丙烯收率在 13.20-15.30%之间），柴油收率在 9.78-12.67%之间，重油产品收率在 9.78-11.96%之间。由此可知，本发明中提供的催化裂解组合催化剂在催化重质原料油时，在提高低碳烯烃收率和丙烯收率的前提下，使得柴油收率不超过 12.67%，重油产品收率不超过 11.96%，也即没有增加重油产品和柴油收率。

从实施例 1 至实施例 5 的结果可以看出，将催化剂 A 的堆密度、催化剂 B 的堆密度、催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度和催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛的重量比控制在本发明限

定的范围内，得到的组合催化剂同时具有较高的低碳烯烃收率和丙烯选择性，且柴油和重油产品的收率不增加，催化裂解的综合效果更好。

结合实施例 1 与实施例 6 的结果可知，实施例 6 由于没有采用本发明限定的催化剂 A 和催化剂 B 的重量比，得到的组合催化剂的低碳烯烃收率和丙烯选择性略微降低。

结合实施例 1 和对比例 1 可知，由于对比例 1 仅使用单一的催化剂 A，得到的组合催化剂的低碳烯烃收率和丙烯选择性低于实施例 1；结合实施例 1、对比例 2 和对比例 3 可知，对比例 2 和对比例 3 中催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛的重量比不在本发明限定的范围内，得到的组合催化剂的低碳烯烃收率降低，丙烯选择性较差；结合实施例 1 和对比例 4 可知，对比例 4 中催化剂 B 没有采用本发明提供的制备方法，采用常规助催化剂的制备方法，得到的催化剂 B 与催化剂 A 的磨损指数偏差较大，导致两种催化剂间的磨损消耗较大，得到的组合催化剂的低碳烯烃的收率较低。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种催化裂解组合催化剂，其特征在于，该组合催化剂包括催化剂 A 和催化剂 B；其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7-0.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81-0.87\text{g}/\text{cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 $0.88-0.95$ ；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 $2-4:1$ 。

2、根据权利要求 1 所述的组合催化剂，其中，所述催化剂 A 和催化剂 B 的重量比为 $1-9:1$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合催化剂，其中，所述催化剂 A 的孔体积为 $0.31-0.37\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，所述催化剂 B 的孔体积为 $0.29-0.31\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4、根据权利要求 1 所述的组合催化剂，其中，以催化剂 A 干基重量为基准，以干基计所述催化剂 A 中包含： $10-25$ 重量%的 Y 型分子筛、 $15-35$ 重量%的改性 ZSM-5、 $15-27$ 重量%的粘结剂和 $30-50$ 重量%的黏土。

5、根据权利要求 1 所述的组合催化剂，其中，以催化剂 B 干基重量为基准，以干基计所述催化剂 B 中包含： $3-8$ 重量%的 Y 型分子筛、 $25-40$ 重量%的改性 ZSM-5、 $15-27$ 重量%的粘结剂和 $30-50$ 重量%的黏土。

6、一种催化裂解组合催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括：

(1) 将 Y 型分子筛、改性 ZSM-5、部分第一粘结剂和水进行打浆，得到预粘结分子筛浆液；

(2) 将黏土、第二粘结剂、无机酸和水充分混合形成基质浆液，然后进行熟化；

(3) 将所述预粘结分子筛浆液与熟化后的基质浆液充分混合，再加入剩余第一粘结剂混合均匀，得到催化剂浆液；

(4) 将所述催化剂浆液进行均质、喷雾干燥和焙烧处理，得到所述催化剂 A 或催化剂 B；

(5) 将催化剂 A 和催化剂 B 混合，得到所述组合催化剂；

其中，所述催化剂 A 的堆密度为 $0.7-0.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，所述催化剂 B 的堆密度为 $0.81-0.87\text{g}/\text{cm}^3$ ；催化剂 A 与催化剂 B 的堆密度比为 $0.88-0.95$ ；

其中，所述催化剂 A 与催化剂 B 中各自含有的 Y 型分子筛以干基计的重量比为 $2-4:1$ 。

7、根据权利要求6所述的方法，其中，在催化剂A的制备方法中，以预粘结分子筛浆液干基重量为基准，以干基计所述预粘结分子筛浆液中Y型分子筛和改性ZSM-5的重量比为(10-25)：(15-35)；

和/或，在催化剂B的制备方法中，以预粘结分子筛浆液干基重量为基准，以干基计所述预粘结分子筛浆液中Y型分子筛和改性ZSM-5的重量比为(3-8)：(25-40)；

和/或，所述Y型分子筛选自ReUSY型和/或USY型分子筛；

和/或，所述Y型分子筛的硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为3.1-5；

和/或，所述ReUSY型分子筛中 Re_2O_3 含量 $\leq 3\text{wt}\%$ ；

和/或，所述改性ZSM-5中所含的改性元素选自磷、碱土金属元素和过渡金属元素中的至少一种，优选为至少两种；

和/或，所述碱土金属元素为Mg；

和/或，所述过渡金属元素选自Fe、Co、Ni、Zn和Cu中的至少一种；

和/或，所述改性ZSM-5中的改性元素以氧化物计的含量为1.5-5wt%。

8、根据权利要求6或7所述的方法，其中，所述第一粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的至少一种；

和/或，所述第二粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的至少一种；

和/或，以干基计，所述第一粘结剂和第二粘结剂的重量比为(7-12)：(8-15)；

和/或，所述第一粘结剂为部分第一粘结剂和剩余第一粘结剂；

和/或，以干基计，所述部分第一粘结剂和剩余第一粘结剂的重量比为1：1-9；

和/或，所述黏土选自高岭土、埃洛石和膨润土中的至少一种，优选为高岭土；

和/或，以干基计，所述黏土与第二粘结剂的重量比为(30-50)：(8-15)；

和/或，所述的无机酸选自盐酸、硝酸和硫酸中的至少一种；

和/或，所述无机酸（以 H^+ 计）与第二粘结剂（以干基计）的摩尔比为0.1-0.5：1。

9、根据权利要求6所述的方法，其中，步骤(4)中，所述喷雾干燥的温度为370-450℃，时间为0.05-10min；所述焙烧的温度为400-550℃，时间为0.5-2h。

10、权利要求1-5中任意一项所述的催化裂解组合催化剂或权利要求6-9中任意一项所述的方

法制得的催化裂解组合催化剂在重油裂化裂解中的应用。