

油品改质催化剂及其制备方法和油品改质方法与油品吸附脱硫改质系统

相关申请的交叉引用

本申请要求 2022 年 04 月 12 日提交的发明名称为“油品改质催化剂及其制备方法和油品改质方法”的中国专利申请 202210381714.6 以及 2022 年 04 月 12 日提交的发明名称为“油品吸附脱硫改质方法及系统”的中国专利申请 202210398051.9 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及石油化工技术领域，具体涉及一种油品改质催化剂及其制备方法和油品改质方法与油品吸附脱硫改质系统。

背景技术

油品中含有的硫元素会对石油加工及其产品应用产生许多危害，例如腐蚀金属设备，造成催化剂中毒，影响产品质量，加剧环境污染等。因此，寻求高效经济的脱硫方法一直是近年来一些炼油科研工作者的奋斗目标。

油品脱硫可分为轻质油脱硫、中质油脱硫和重质油脱硫三大类。目前轻质油的吸附脱硫技术已日渐成熟并广泛应用。但是，对于中质油（特别是硫含量高于 0.3wt% 的高硫中质油）和重质油，尚无有效的吸附脱硫处理技术。

这是因为，与轻质油相比，中、重质油品脱硫的难度在于：一方面中、重质油品粘度大，不利于扩散；另一方面中、重质油中的大分子硫化物结构复杂，热稳定性高，总硫含量较大，所以很难达到深度脱除的效果。

CN102895940A 公开了一种烃油脱硫吸附剂，至少包括以下组成：1) 具有十二元环孔道结构的硅铝分子筛，含量为 1-20wt%；2) 二氧化钛，含量为 3-35wt%；3) 氧化硅源，含量为 5-40wt%；4) 氧化锌，含量为 10-80wt%；5) 至少一种选自钴、镍、铁和锰的金属促进剂，含量为 5-30wt%。该吸附剂采用非铝粘结剂，避免了氧化锌部分生成铝酸锌从而大大提高了吸附剂的活性和稳定性，同时还具有明显的增加汽油辛烷值的优势。不过，该催化剂虽然对汽油馏分的脱硫效果比较好，但是难以能用于重质油品。

CN1473910A 公开了一种柴油吸附脱硫方法，将柴油在流化床或淤浆床反应器中与一种以镍为主要活性组分的非晶态合金吸附剂在室温-150℃、常压-2.0MPa 的条件下进行接触。该方法的脱硫率可达 60 重量%以上。该技术主要针对的是柴油中量小且难脱出的苯并噻吩和/或二苯并噻吩及其衍生物，硫含量以元素硫重量计在 20-500ppm 之间。

CN101822971B 公开了一种介孔分子筛吸附剂及其制备方法和在汽油脱硫中的应用，该分子筛吸附剂由介孔分子筛 SBA-15 原粉与铜盐经过研磨、焙烧，在惰性气氛下自还原制得。该分子筛吸附剂可在固定床反应器中对汽油进行吸附脱硫，对噻吩类硫化物的吸附容量大，脱硫效率高，吸附剂再生后仍然能够维持较好的脱硫效果。但是，该分子筛吸附剂不适合用于处理粘度大的重质油。

目前，中、重质油通常采用加氢手段来实现脱硫的目的。利用改质工艺改质重质油通常需要经历加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱残碳等过程，对于含金属的油品，还需要进行脱金属处理。而且，为了实现重质油的深度裂化降粘改质，反应温度一般在 450℃ 以上。所以，中、重质油脱硫存在反应过程复杂、氢耗高、成本高、条件苛刻，且需要多种不同功能的加氢催化剂级配使用等问题，在技术经济性上具有劣势。

因此，亟待提供一种可对含硫油品，尤其是含硫中质油和含硫重质油在低温下进行高效除硫、脱金属和降粘的改质催化剂。除催化剂缺陷之外，中、重质油加氢工艺的操作流程也有待进一步改善。CN105694949A 公开了一种汽油吸附脱硫的方法，采用汽油吸附脱硫剂在固定床反应器中对催化加氢汽油进行吸附脱硫，能够在降低辛烷值的同时提高汽油吸附脱硫的脱硫率，可以使得脱硫率高达 80% 以上，但是脱硫效果仍有待进一步提高。

CN104560138A 公开了一种沸腾床重油加氢处理方法，采用两种具有双峰孔结构的混合加氢催化剂，在重油加氢处理条件下，使重油原料和氢气在沸腾床反应器中进行反应，实现加氢脱硫、加氢脱金属、残炭转化和沥青质转化。但是，该方法存在反应压力高、氢油比大、氢耗多、运行成本高的问题。

CN1473910A 公开了一种柴油吸附脱硫方法，将柴油在流化床或淤浆床反应器中与一种以镍为主要活性组分的非晶态合金吸附剂在室温-150℃、常压-2.0MPa 的条件下进行接触，该方法的脱硫率可达 60 重量%以上。该方法虽然对柴油的脱硫效果好，但是不适合用于处理粘度大的重质油。

发明内容

本发明的目的一方面是为了解决现有技术存在的脱硫催化剂功能单一，对重质油和中质油脱硫效果差的问题，提

供一种油品改质催化剂及其制备方法和油品改质方法。该油品改质催化剂可以在 300-450℃ 的反应温度下同时实现油品的高效除硫和脱金属，也能显著降低油品改质后所得产品的粘度，提高产品的 API 度，适合工业化推广。另一方面是为了克服现有加氢脱硫工艺反应压力大、氢油比大、以及能耗和氢耗高的问题，提供一种油品吸附脱硫改质方法及系统。

为了实现上述目的，本发明的第一方面提供了一种油品改质催化剂，基于所述催化剂的总量，所述催化剂包括 65-85wt% 的载体、8-15wt% 的主活性组分、2-5wt% 助活性组分和 5-15wt% 的粘结剂；

其中，基于所述载体的总量，所述载体包括 65-85wt% 的氧化锌、8-22wt% 的氧化铝、0-5wt% 的氧化钛、0-5wt% 的氧化锆、4-10wt% 的改性分子筛；其中，所述氧化钛和氧化锆的含量不同时为零，所述改性分子筛包括分子筛和改性元素，所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛，所述改性元素选自钨和/或钼；

其中，所述主活性组分选自镍和/或铜的氧化物，所述助活性组分选自钾、钴、钼、铁的氧化物中的一种或多种；所述粘结剂选自氧化铝和/或氧化硅。

本发明的第二方面提供了一种油品改质催化剂的制备方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 将改性元素负载在分子筛上，得到改性分子筛粉末；其中，所述改性元素选自钨和/或钼，所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛；

(2) 将载体前驱体和造孔剂进行共振混合，得到混合物 I；其中，所述载体前驱体包括氧化锌粉末、拟薄水铝石、任选的氧化钛粉末、任选的氧化锆粉末和所述改性分子筛粉末；其中，氧化钛粉末和氧化锆粉末至少有一个；

(3) 将主活性组分前驱体加入到所述混合物 I 中，得到混合物 II；其中，所述主活性组分前驱体为含镍和/或含铜的可溶性化合物；

(4) 将粘结剂前驱体与所述混合物 II 混合后进行造粒成型和第一次焙烧，得到固体颗粒；

(5) 将助活性组分前驱体浸渍在所述固体颗粒上，进行第二次焙烧，得到所述油品改质催化剂；其中，所述助活性组分前驱体选自钾、钴、钼、铁的可溶性化合物中的一种或多种。

本发明的第三方面提供了第一种油品改质方法，包括将本发明第一方面所述催化剂还原后与油品和氢气接触，进行改质反应，得到改质油品。

本发明的第四方面提供了第二种油品改质方法：一种油品吸附脱硫改质的方法，其中，所述方法包括以下步骤：

(1) 在氢气存在下，将含新鲜催化剂的物料进行还原，得到活性催化剂；

(2) 将油品、反应氢气与活性催化剂在移动床反应器中接触进行所述油品的吸附脱硫改质反应，得到改质产物和反应后催化剂；

(3) 将所述改质产物进行分离，得到改质产品；

(4) 将所述反应后催化剂进行一段再生，得到一段再生剂；

(5) 将所述一段再生剂进行二段再生，得到再生催化剂；

(6) 将所述再生催化剂返回步骤 (1) 的所述物料中循环使用。

本发明的第五方面提供了一种油品吸附脱硫改质系统，所述系统包括还原器 1、移动床反应器 2、分离塔 3、一段再生器 4 和二段再生器 5；

其中，所述还原器 1 与移动床反应器 2、一段再生器 4 和二段再生器 5 首尾相连，所述分离塔 3 与所述移动床反应器 2 相连。

通过上述技术方案，本发明所取得的有益技术效果如下：

1) 本发明提供的油品改性催化剂，随机测量 50 颗催化剂的强度，其强度分布在 43-48N 之间，催化剂颗粒强度均匀，能够满足移动床和/或沸腾床工艺的要求，易于工业化生产；

2) 本发明提供的油品改性催化剂，可在 300-450℃ 的反应温度下集高效脱硫、高效脱金属和高效降粘为一体，催化剂可以使油品中的大分子化合物在低温下（包括硫化物分子）裂化为小分子的化合物，促使金属卟啉化合物开环断裂、油溶性金属有机化合物发生分解，生成多个小分子的化合物，能显著降低产品的密度和粘度，提高产品的 API 度；

3) 本发明提供的油品改性方法，可以在固定床中稳定运行，能够延长操作周期；

4) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法，可以在移动床反应器中对油品进行吸附脱硫改质处理，可以实现连续化生产；

5) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法，对失活催化剂进行两段再生处理，可以提高再生催化剂的活性，大大降低装置的投资成本和生产运行成本；

6) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法，优选利用油洗液清洗反应后催化剂，一方面可以清除失活催化剂表面粘附和孔道内吸附的油品，降低再生过程中二氧化碳的排放，另一方面可以实现最大化回收改质产品；

7) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法, 优选通过对部分一段再生剂进行复活处理, 可以进一步清除附着在催化剂表面和孔道内的金属离子, 提高再生催化剂的活性;

8) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法, 将循环氢气从改质产物中分离出来循环回吸附脱硫改质反应中, 可以提高氢气的利用率, 降低氢耗;

9) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法, 通过选用特定的催化剂可以显著改善降粘脱硫效果, 降低改质产品中金属含量;

10) 本发明提供的油品吸附脱硫改质方法和系统, 反应压力低, 氢油比小, 氢耗少, 操作难度小, 改质产品收率高, 焦炭收率小, 适合工业化推广。

附图说明

图1是本发明提供的一种优选的实施方式中的油品吸附脱硫改质系统的结构示意图。

附图标记说明

- | | | |
|------------|-----------|------------|
| 1, 还原器 | 2, 移动床反应器 | 3, 分离塔 |
| 4, 一段再生器 | 5, 二段再生器 | 6, 洗油器 |
| 7, 分馏塔 | 8, 复活器 | 9, 分离器 |
| 10, 闭锁料斗 | 11, 提升器 | 12, 烟气脱硫系统 |
| 13, 氢气分离装置 | | |

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。

本发明的第一方面提供了一种油品改质催化剂, 基于所述催化剂的总量, 所述催化剂包括 65-85wt%的载体、8-15wt%的主活性组分、2-5wt%助活性组分和 5-15wt%的粘结剂;

其中, 基于所述载体的总量, 所述载体包括 65-85wt%的氧化锌、8-22wt%的氧化铝、0-5wt%的氧化钛、0-5wt%的氧化锆、4-10wt%的改性分子筛; 其中, 所述氧化钛和氧化锆的含量不同时为零, 所述改性分子筛包括分子筛和改性元素, 所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛; 所述改性元素选自钨和/或钼;

其中, 所述主活性组分选自镍和/或铜的氧化物, 所述助活性组分选自钾、钴、钼、铁的氧化物中的一种或多种; 所述粘结剂选自氧化铝和/或氧化硅。

其中, 在本发明中, 催化剂中各个组分的含量, 可依据催化剂制备过程中的原料投料量进行计算。需要说明的是, 铁元素对应的金属氧化物包括多种, 在本发明中, 以三氧化二铁计。

其中, 本发明的发明人经过研究发现, 利用钨和/或钼改性 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛, 并通过含铝或硅粘结剂将各组分进行粘结, 可以制备出氧化锌含量高且机械强度好的改质催化剂。该改质催化剂可以明显降低改质反应温度, 在 300-450℃的反应条件下实现中、重质油的高效除硫、脱金属和降粘, 得到高 API 度的改质产品。

在一种优选的实施方式中, 基于所述催化剂的总量, 所述催化剂包括 70-80wt%的载体、10-13wt%的主活性组分、3-4wt%的助活性组分和 7-13wt%的粘结剂。

在一个优选的实施方式中, 基于所述载体的总量, 所述载体包括 70-80wt%的氧化锌、12-18wt%的氧化铝、3-5wt%的氧化钛或氧化锆、5-7wt%的改性分子筛。

在一个优选的实施方式中, 所述分子筛为 USY 分子筛或 Beta 分子筛。其中, 发明人经过研究发现, 改性 USY 分子筛或改性 Beta 分子筛可以提高催化剂在低温下的裂化活性, 可以使中、重质油中的大分子化合物适度裂化, 促进金属卟啉化合物裂化开环, 生成小分子的化合物, 起到提高催化剂的脱硫活性和脱金属活性、降低粘度的作用。

在一个优选的实施方式中, 基于所述改性分子筛的总量, 所述改性元素以氧化物计的含量为 0.1-5wt%, 优选为 1-3wt%。

在一个优选的实施方式中, 所述改性元素为钨和钼; 其中, 所述钨和钼以氧化物计的质量比为 1: 0.05-0.5, 优选为 1: 0.1-0.3。

其中, 本发明的发明人经过研究发现, 利用钨和钼改性共同改性分子筛, 可以进一步调控分子筛双酸 (Bronsted 酸和 Lewis 酸) 中心的酸度、数量以及分配。通过双酸协同效应可催化油品中的大分子在 300℃-450℃的条件下发生轻

度裂解，能避免深度（二次、三次）裂解，减少 C_1 、 C_2 烷烃的生成。

在一个优选的实施方式中，所述催化剂的压碎强度为 40-50N，优选为 43-48N；所述催化剂的比表面积为 $100-160\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $115-145\text{m}^2/\text{g}$ ；所述催化剂的孔体积为 $0.3-0.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，优选为 $0.33-0.38\text{cm}^3/\text{g}$ ；所述催化剂的平均孔径为 5-25nm，优选为 10-20nm。

本发明的第二方面提供了一种油品改质催化剂的制备方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 将改性元素负载在分子筛上，得到改性分子筛粉末；其中，所述改性元素选自钨和/或钼，所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛；

(2) 将载体前驱体和造孔剂进行共振混合，得到混合物 I；其中，所述载体前驱体包括氧化锌粉末、拟薄水铝石、任选的氧化钛粉末、任选的氧化锆粉末、所述改性分子筛粉末；其中，氧化钛粉末和氧化锆粉末至少有一个；

(3) 将主活性组分前驱体加入到所述混合物 I 中，得到混合物 II；其中，所述主活性组分前驱体为含镍和/或含铜的可溶性化合物；

(4) 将粘结剂前驱体与所述混合物 II 混合后进行造粒成型和第一次焙烧，得到固体颗粒；

(5) 将助活性组分前驱体浸渍在所述固体颗粒上，进行第二次焙烧，得到所述油品改质催化剂；其中，所述助活性组分前驱体选自钾、钴、钼、铁的可溶性化合物中的一种或多种。

在步骤 (1) 中：

在一个优选的实施方式中，所述负载包括先将分子筛浸没在含改性元素的溶液中，然后再进行干燥和煅烧，得到改性分子筛粉末。

在一个优选的实施方式中，所述含改性元素的溶液为含钨可溶性化合物和/或含钼可溶性化合物的溶液。其中，本发明对含钨可溶性化合物和含钼可溶性化合物不做特殊限定，例如，可以是硝酸钨和硝酸钼。

在一个优选的实施方式中，所述分子筛的硅铝比为 10-100，优选为 30-60。其中，通过选择特定的硅铝比，可以进一步提高改质催化剂的催化活性。

在一个优选的实施方式中，所述分子筛选自 USY 分子筛或 Beta 分子筛。

在一个优选的实施方式中，所述分子筛和含改性元素的溶液的投料使得基于所述改性分子筛粉末的总量，所述改性元素以氧化物计的含量为 0.1-5wt%，优选为 1-3wt%。

在一个优选的实施方式中，所述改性元素为钨和钼；其中，所述含改性元素的溶液的投料使得所述钨和钼以氧化物计的质量比为 1: 0.05-0.5，优选为 1: 0.1-0.3。

在一个优选的实施方式中，所述浸没的操作条件包括在 30-85℃ 下处理 2-10h，优选在 50-70℃ 下处理 4-6h。

在步骤 (2) 中：

在一个优选的实施方式中，所述氧化锌粉末为大孔径纳米氧化锌，进一步优选地，所述氧化锌粉末的孔径为 10-50nm，优选 20-40nm。

其中，氧化锌粉末的孔径为平均孔径。发明人研究发现，大孔径的纳米氧化锌有利于高粘度的中、重质油向催化剂内部扩散，提高油品与催化剂活性位的接触效率，从而能够实现高硫含量的中、重质油中大分子硫化物的深度脱硫。

在一个优选的实施方式中，所述拟薄水铝石的孔容为 $0.2-1\text{mL/g}$ ，优选为 $0.4\text{mL/g}-0.8\text{mL/g}$ ；比表面积为 $150-300\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $180-260\text{m}^2/\text{g}$ ，胶溶指数大于等于 92%，优选大于等于 95%。

在一个优选的实施方式中，所述造孔剂选自甲基纤维素、羧甲基纤维素、田菁粉中的一种或多种。

在一个优选的实施方式中，所述载体前驱体的投料使得制备得到的改质催化剂的载体中，以载体总质量计，含有 65-85wt% 的氧化锌、8-22wt% 的氧化铝、0-5wt% 的氧化钛或氧化锆、4-10wt% 的改性分子筛；其中，所述氧化钛和氧化锆的含量不同时为零。

在进一步优选的实施方式中，所述载体前驱体的投料使得制备得到的改质催化剂的载体中，以载体总质量计，含有 70-80wt% 的氧化锌、12-18wt% 的氧化铝、3-5wt% 的氧化钛或氧化锆、5-7wt% 的改性分子筛。

在一个优选的实施方式中，所述造孔剂与所述载体前驱体中的氧化锌粉末的质量比为 1: 10-45，优选为 1: 20-35。

其中，在本发明中，发明人经过研究发现，为了提高中、重质油品的脱硫效果而采用大孔径氧化锌作为载体会导致催化剂的机械强度下降。采用共振混合可以使催化剂各组分分散均匀，同时采用氧化铝和/或氧化硅作为粘结剂，共振混合协同粘结剂共同作用，有助于提高催化剂的强度，改善催化剂的脱硫和脱金属效果。

在步骤 (3) 中：

在一个优选的实施方式中，所述含镍可溶性化合物选自硝酸镍、乙酸镍、氯化镍中的一种或多种；所述含铜的可溶性化合物选自硝酸铜、硫酸铜、氯化铜中的一种或多种。

在一个优选的实施方式中，所述主活性组分前驱体以水溶液的形式加入到所述混合物 I 中。其中，本发明对主活性组分前驱体在水溶液中的浓度不做特殊限定，质量浓度可以为 5-30%，例如 5%，8%，10%，15%，20%，30%，以及任意两点之间的范围中的任意数值。

在一个优选的实施方式中，以所述主活性金属前驱体中金属元素对应的氧化物的质量计，所述主活性金属前驱体与所述混合物 I 中的载体前驱体的质量比为 8-15：65-85；优选为 10-13：70-80。

也即，在本发明中，主活性组分前驱体和混合物 I 的投料使得制备得到的改质催化剂中，以催化剂总质量计，含有 8-15wt%，优选 10-13wt% 的主活性组分；含有 65-85wt%，优选 70-80wt% 的载体。

在一个优选的实施方式中，为了提高混合的均匀性，将主活性组分前驱体加入到所述混合物 I 中后继续进行共振混合。其中，步骤（3）中的共振混合操作条件优选与步骤（2）中的相同。

在步骤（4）中：

在一个优选的实施方式中，所述粘结剂前驱体选自铝溶胶或者硅溶胶，优选为铝溶胶。

在一个优选的实施方式中，以所述粘结剂前驱体中铝或硅元素对应的氧化物的质量计，所述粘结剂前驱体与所述混合物 II 中的载体前驱体的质量比为 5-15：65-85；优选为 7-13：70-80。

也即，在本发明中，粘结剂前驱体的投料使得制备得到的改质催化剂中，以催化剂总质量计，含有 5-15wt%，优选 7-13wt% 的粘结剂。

在一个优选的实施方式中，本发明对粘结剂前驱体与混合物 II 的混合方式不做特殊限定，例如可以是机械搅拌。

在一个优选的实施方式中，造粒成型后得到的颗粒的平均粒径为 0.5-10mm，优选为 0.5-5mm。

在一个优选的实施方式中，所述第一次焙烧的操作条件包括：第一次焙烧温度为 400-700℃，第一次焙烧时间为 1-10h；进一步优选地，第一次焙烧温度为 400-550℃，第一次焙烧时间为 3-10h。

在一个优选的实施方式中，造粒成型后得到的颗粒在进行第一次焙烧前，先室温下干燥 12-48h，然后再在 60-120℃ 下干燥 2-24h。

在步骤（5）中：

在一个优选的实施方式中，本发明对钾、钴、钼、铁的可溶性化合物不做特殊限定，本领域常用的钾、钴、钼、铁的可溶性化合物均可用在本发明中。

在一个优选的实施方式中，所述助活性组分前驱体选自钴和/或钼的可溶性化合物。

在一个优选的实施方式中，以所述助活性组分前驱体中金属氧化物的质量计，所述助活性组分前驱体与所述固体颗粒中载体前驱体的质量比为 2-5：65-85，优选为 3-4：70-80。

也即，在本发明中，助活性组分前驱体的投料使得制备得到的改质催化剂中，以催化剂总质量计，含有 2-5wt%，优选 3-4wt% 的助活性组分。

在一个优选的实施方式中，本发明对浸渍方式不做特殊限定，可以是等体积浸渍，也可以是过量浸渍。

在一个优选的实施方式中，所述浸渍的操作条件包括：浸渍温度为 20-90℃，浸渍时间为 1-24h；进一步优选地，浸渍温度为 30-50℃，浸渍时间为 8-24h。

在一个优选的实施方式中，浸渍后的固体颗粒在进行第二次焙烧前，先室温下干燥 12-48h，然后再在 60-120℃ 下干燥 2-24h。

在一个优选的实施方式中，所述第二次焙烧的操作条件包括：第二次焙烧温度为 400-700℃，第二次焙烧时间为 1-10h；进一步优选地，第二次焙烧温度为 400-550℃，第二次焙烧时间为 4-6h。

本发明的第三方面提供了第一种油品改质方法，包括将本发明第一方面所述催化剂还原后与油品和氢气接触，进行改质反应，得到改质油品。

在一个优选的实施方式中，所述还原的操作条件包括：还原压力为常压-3.5MPa，优选为常压-1.25 MPa；还原温度为 250-550℃，优选为 300-400℃；还原处理时间为 2-8h，优选为 3-6h；氢气的体积空速 500-4500h⁻¹，优选为 2000-4000h⁻¹。其中，在本发明中，如无特别说明，压力均为表压，常压具有本领域的公知含义。

在一个优选的实施方式中，所述还原中的还原气为氢气，其中，所述还原气可以是氢气体积分数为 90-100% 的高纯氢气，也可以是来自催化裂化装置的重整氢气。

在一个优选的实施方式中，所述油品包括中质油和重质油。其中，中质油和重质油为原油经过加工后得到的产品，中质油的馏程为 250-450℃，重质油的馏程 >450℃。优选地，所述油品还可以包括直接开采出来的原油，尤其是重质原油。

在一个优选的实施方式中，所述中质油的硫含量为 0.3-1wt%，所述重质油的硫含量为 0.5-3.5wt%。

在一个优选的实施方式中，所述油品选自直馏柴油、催化柴油、催化油浆、焦化原料、焦化柴油、焦化蜡油、常

压渣油、减压渣油、蜡油、重质原油以及以上油品的任意混合物。其中，上述油品均具有本领域的常规含义，本发明不再一一赘述。

在一个优选的实施方式中，所述改质反应的操作条件包括：反应温度为 300-450℃，优选为 350-450℃；反应压力为 1-10MPa，优选为 3-7MPa；氢气空速为 0.2-0.8h⁻¹，优选为 0.4-0.6h⁻¹；氢油比为 100-500，优选为 200-400。

其中，在本发明中，氢油比为反应氢气与油品的体积流量比。本发明中的催化剂对中质油尤其是高硫中质油脱硫效果好，脱硫率在 85%以上。本发明中的催化剂对重质油进行改质时，可集高效脱硫、高效脱金属和高效降粘为一体，能显著降低改质后产品中的硫含量、金属含量、密度和粘度，提高产品的 API 度。本发明中得到的改质油品可根据实际需要按照常规操作进行后续加工，本发明不再一一赘述。

本发明的第四方面提供了第二种油品改质方法：一种油品吸附脱硫改质的方法，其中，所述方法包括以下步骤：

(1) 在氢气存在下，将含新鲜催化剂的物料进行还原，得到活性催化剂；

(2) 将油品、反应氢气与活性催化剂在移动床反应器中接触进行所述油品的吸附脱硫改质反应，得到改质产物和反应后催化剂；

(3) 将所述改质产物进行分离，得到改质产品；

(4) 将所述反应后催化剂进行一段再生，得到一段再生剂；

(5) 将所述一段再生剂进行二段再生，得到再生催化剂；

(6) 将所述再生催化剂返回步骤 (1) 的所述物料中循环使用。

在步骤 (1) 中：

在一个优选的实施方式中，所述新鲜催化剂与本发明第一方面所述催化剂相同，可按照本发明第二方面所述的油品改质催化剂的制备方法进行制备。

在一个优选的实施方式中，所述含新鲜催化剂的物料为新鲜催化剂或新鲜催化剂与再生催化剂的混合物料。

在一个优选的实施方式中，所述还原的操作条件包括：还原温度为 250-550℃，优选为 300-400℃；还原压力为常压-3.5MPa，优选为常压-1.25 MPa；还原时间为 2-8h，优选为 3-6h；氢气体积空速为 500-4500h⁻¹，优选为 2000-4000h⁻¹。其中，在本发明中，如无特别说明，压力均为表压，常压具有本领域的公知含义。

在一个优选的实施方式中，所述还原氢气可以是氢气体积分数为 90-100%的高纯氢气，也可以是来自催化裂化装置的重整氢气。

在步骤 (2) 中：

在一个优选的实施方式中，所述油品包括中质油和重质油。其中，中质油和重质油为原油经过加工后得到的产品，中质油的馏程为 250-450℃，重质油的馏程>450℃。所述油品还可以包括直接开采出来的原油，尤其是重质原油。

在一个优选的实施方式中，所述中质油的硫含量为 0.3-1wt%，所述重质油的硫含量为 0.5-3.5wt%。

在一个优选的实施方式中，所述油品选自直馏柴油、催化柴油、催化油浆、焦化原料、焦化柴油、焦化蜡油、常压渣油、减压渣油、蜡油、重质原油以及以上油品的任意混合物。其中，上述油品均具有本领域的常规含义，本发明不再一一赘述。

在一个优选的实施方式中，所述移动床反应器优选为中压气液固移动床反应器。其中，中压气液固移动床反应器中的中压指的是 1.6 MPa-10.0 MPa。

其中，本发明对油品与催化剂接触的方式不做特殊限定，二者可以是顺流接触，也可以是逆流接触。本发明对油品在移动床反应器中的进料方向也不做特殊限定，可以是上进下出，也可以是下进上出。

在一个优选的实施方式中，所述吸附脱硫改质反应的操作条件包括：反应温度为 300-450℃，优选为 350-450℃；反应压力为 1-10MPa，优选为 3-7MPa；氢气体积空速为 0.2-0.8h⁻¹，优选为 0.4-0.6h⁻¹；氢油比为 100-500，优选为 200-400。其中，在本发明中，氢油比为反应氢气与油品的体积流量比。

在步骤 (3) 中：

在一个优选的实施方式中，所述分离为闪蒸，所述闪蒸用于分离所述改质产物，得到改质产品、碳三组分和富氢尾气。其中，所述碳三组分为丙烷。本发明对闪蒸的操作条件不做特殊限定，可按照本领域常规操作对改质产物进行闪蒸分离。

在一个优选的实施方式中，将所述富氢尾气进行氢气分离，得到干气和循环氢气；其中，所述循环氢气循环加入步骤 (2) 中所述反应氢气。其中，在本发明中，将循环氢气从改质产物中分离出来循环回步骤 (2) 中用作反应氢气，可以提高氢气的利用率，降低氢耗。

在一个优选的实施方式中，所述步骤 (3) 还包括：将所述改质产品分为 a 部分和 b 部分，其中，a 部分循环加入步骤 (2) 所述油品中，b 部分作为成品输出。

其中,在本发明中,优选将部分改质产品循环回步骤(2)作为油品重新进行吸附脱硫改质反应,可以进一步降低产物的粘度、API度、硫含量和金属含量。在本发明中,所述a部分改质产品为所述改质产品总质量的0-80wt%。

在步骤(4)中:

在一个优选的实施方式中,所述方法还包括:在将所述反应后催化剂进行一段再生前,优选用油洗液清洗所述反应后催化剂;其中,所述油洗液选自汽油馏分、单芳烃馏分(包括但不限于甲苯、二甲苯、三甲苯和乙苯)、混合芳烃馏分(包括但不限于甲苯、二甲苯、三甲苯和乙苯中的两种或两种以上的组合)中的一种或多种,优选为汽油馏分。

其中,在本发明中,在将反应后催化剂进行一段再生前,可以先用油洗液清洗反应后催化剂,也可以直接对反应后催化剂进行一段再生处理。与直接对反应后催化剂进行一段再生处理相比,先用油洗液清洗反应后催化剂再进行一段再生的方法,可以进一步清除失活催化剂表面粘附和孔道内吸附的油品,降低再生过程中二氧化碳的排放,提高再生催化剂的活性恢复程度。

在一个优选的实施方式中,所述清洗的操作条件包括:所述油洗液与所述反应后催化剂的质量比为1-2:1,清洗压力为1-10MPa,优选与所述吸附脱硫改质反应的反应压力相同;清洗温度为350-430℃。

在一个优选的实施方式中,为了提高油洗液的利用率和最大化回收改质产品,可对清洗后得到的废油洗液进行蒸馏处理。其中,废油洗液包括油洗液以及从反应后催化剂中清洗下来的组分,经过蒸馏处理可以回收油洗液,并对油洗液进行重复利用,而蒸馏处理后剩余部分则可以与改质产品(或b部分改质产品)混合后作为成品输出。

在一个优选的实施方式中,所述一段再生的操作条件包括:一段再生压力为0.01-1MPa,优选为0.1-0.5MPa;一段再生温度为320-480℃,优选为360-440℃;一段再生气空速为500-4000h⁻¹,优选为1000-3000h⁻¹;一段再生气中氧气含量为0.8-5.5v%,优选为1.2-4.2v%。其中,在本发明中,通过一段再生可以清除催化剂表面的烃和积碳。一段再生气为空气与氮气的混合气,通过在空气中混入氮气以调节氧气的含量。

在步骤(5)中:

在一个优选的实施方式中,所述方法还包括:将所述一段再生剂分为A部分和B部分,将所述A部分与复活液接触进行复活处理,得到复活产物;将所述复活产物和所述B部分进行二段再生。

其中,在本发明中,通过将部分一段再生剂与复活液接触进行再生处理,可以清除附着在催化剂表面和孔道内的金属离子,恢复催化剂的结构,解决因为催化剂比表面降低和孔道堵塞造成的失活问题,使催化剂恢复反应活性。

在一个优选的实施方式中,所述A部分占所述一段再生剂总质量的0-50%。在本发明中,当油品中金属含量<10μg/g时,可以不用对一段再生剂进行复活处理,直接将一段再生剂进行二段再生。当油品中金属含量≥10μg/g时,可优选将10%-50%的一段再生剂进行复活处理。

在一个优选的实施方式中,所述复活液选自乙酸、甲酸、柠檬酸、草酸、硝酸中的一种或多种。其中,在本发明中,硝酸优选为质量浓度为1-5%的稀硝酸,复活液优选为乙酸,进一步优选为质量浓度≥98%的纯乙酸。

在一个优选的实施方式中,所述复活的操作条件包括:所述A部分一段再生剂与所述复活液的质量比为1-2:1,复活压力为0.1-1MPa,复活温度为60-160℃。

在一个优选的实施方式中,所述二段再生的操作条件包括:二段再生反应压力0.01-1MPa,优选为0.1-0.5MPa;二段再生温度420-570℃,优选为440-550℃;二段再生气空速500-4500h⁻¹,优选为1000-3000h⁻¹;二段再生气中氧气含量3-15v%,优选为4.2-12.6v%。

其中,在本发明中,二段再生可以将一段再生剂和/或复活产物中的硫化锌重新转化为氧化锌,从而恢复催化剂的活性。二段再生气为空气与氮气的混合气,通过在空气中混入氮气以调节氧气的含量。

在一个优选的实施方式中,所述二段再生温度比所述一段再生温度高;进一步优选地,所述二段再生温度比所述一段再生温度高60-110℃。

在一个优选的实施方式中,所述二段再生气中氧气含量比所述一段再生气中氧气含量高,进一步优选地,所述二段再生气中氧气含量比所述一段再生气中氧气含量高2.9-11v%。

在一个优选的实施方式中,所述方法还包括:将一段再生和二段再生中生成的再生烟气进行脱硫处理后排放。其中,在本发明中,优选采用烟气脱硫系统对再生烟气进行脱硫处理。

在步骤(6)中:

在一个优选的实施方式中,所述方法还包括:步骤(6)中,将所述再生催化剂分为循环催化剂和废弃催化剂,所述循环催化剂返回步骤(1)的所述物料中循环使用,并在将所述循环催化剂返回步骤(1)的同时,添加与所述废弃催化剂等量的新鲜催化剂。

在一个优选的实施方式中,所述废弃催化剂占所述再生催化剂总质量的0.01-5wt%。

其中,本发明中提供的油品吸附脱硫改质的方法,在移动床反应器中进行,且通过两段再生和优选复活处理的耦

合,可以明显改善再生催化剂的活性,延长催化剂的使用寿命,实现油品吸附脱硫改质的连续化生产。

本发明的第五方面提供了一种油品吸附脱硫改质系统,所述系统包括还原器 1、移动床反应器 2、分离塔 3、一段再生器 4 和二段再生器 5;

其中,所述还原器 1 与移动床反应器 2、一段再生器 4 和二段再生器 5 首尾相连,所述分离塔 3 与所述移动床反应器 2 相连,如图 1 所示。

在一个优选的实施方式中,所述移动床反应器 2 为中压气液固移动床反应器。

在一个优选的实施方式中,所述系统还包括洗油装置,所述洗油装置包括洗油器 6 和分馏塔 7;其中,所述洗油器 6 设置在移动床反应器 2 和一段再生器 4 之间,所述分馏塔 7 与所述洗油器 6 相连,用于对来自洗油器 6 的废油洗液进行分离,并将分离出的油洗液返回洗油器 6。

在一个优选的实施方式中,所述系统还包括复活器 8,所述复活器 8 并联在所述一段再生器 4 和二段再生器 5 的管路上。

在一个优选的实施方式中,所述系统还包括分离器 9,所述分离器 9 设置在二段再生器 5 和还原器 1 之间,用于去除破碎的再生催化剂,也即废弃催化剂。

在一个优选的实施方式中,在所述还原器 1、移动床反应器 2、一段再生器 4、二段再生器 5、洗油器 6 和复活器 8 的进料口前分别设置有闭锁料斗 10。

在一个优选的实施方式中,所述二段再生器 5 和洗油器 6 的出口分别设置有提升器 11,所述提升器 11 用于运输固体物料。

在一个优选的实施方式中,在所述移动床反应器 2 和所述分离塔 3 之间设置有换热器,在所述分离器 9 与所述还原器 1 之间设置有流量计。

在一个优选的实施方式中,所述系统还包括烟气脱硫系统 12,其中,所述烟气脱硫系统 12 与所述一段再生器 4 和二段再生器 5 相连。

在一个优选的实施方式中,所述系统还包括氢气分离装置 13,所述氢气分离装置 13 设置在所述移动床反应器 2 和分离塔 3 之间。在本发明中,移动床反应器 2 中的氢气包括来自还原器 1 的氢气、外界补充氢气和从氢气分离装置 13 中分离出的循环氢气。

其中,本发明对油品吸附脱硫改质系统中的具体装置类型不做特殊限定,在实际使用时可根据需求进行常规选择。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。其中,实施例和对比例中,USY 分子筛购买自奥斯催化材料(大连)有限公司,硅铝比为 50,比表面积: $>650\text{m}^2/\text{g}$,孔径 0.74nm 。Beta 分子筛购买自奥斯催化材料(大连)有限公司,硅铝比为 50,比表面积: $>500\text{m}^2/\text{g}$,孔径 $0.55\text{-}0.76\text{nm}$ 。

氧化锌粉末购买自山东锦沅新材料科技有限公司,纯度 99.5%,孔径 30nm 。小孔氧化锌粉末购买自山东锦沅新材料科技有限公司,纯度 99.5%,孔径 8nm 。

拟薄水铝石购买自淄博金琪化工科技有限公司,孔容为 0.4mL/g - 0.8mL/g ,比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ - $260\text{m}^2/\text{g}$,胶溶指数大于 95%。

铝溶胶固含量为 20wt%,硅溶胶固含量为 20wt%。

催化剂制备实施例

实施例 1

(1) 将 0.18g 六水合硝酸镧和 0.07g 二水合硝酸钡加入到 110g 水中,配成混合溶液,将 100g USY 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中,在常压 30°C 下浸没 10h,浸没结束后抽滤,滤饼在 60°C 下干燥 24h,干燥后的滤饼在 450°C 下焙烧改性 8h,得到氧化镧 (La_2O_3) 含量为 0.067wt%,氧化钡 (PdO) 含量为 0.033wt% 的改性 USY 分子筛粉末;

(2) 将 423g 氧化锌粉末、140g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、32g 氧化钛粉末、55g 上述镧钡改性 USY 分子筛粉末和 12.7g 甲基纤维素在共振混合机中混合均匀,得到混合物 I;

(3) 将 525.4g 六水合硝酸镍和 45.5g 三水合硝酸铜加入到 2800g 水中,配成混合液,然后加入到共振混合机中,与上述混合物 I 进行混合,得到混合物 II;

(4) 将 750g 铝溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀,然后放入挤球机中挤成颗粒直径为 0.6mm 的小球,将小球先在常温条件下自然干燥 12h,然后再在 60°C 条件下干燥 24h,之后在 400°C 条件下焙烧 10h,得到固体颗粒;

(5) 将 107.4g 硝酸钾加入到 2000g 水中配制成浸渍液,将上述固体颗粒全部置于浸渍液中,在常温下浸渍 24h;之后先在常温条件下自然干燥 30h,再在 120°C 下干燥 4h,然后在 400°C 条件下焙烧 6h,得到催化剂。

实施例 2

(1) 将 2.42g 六水合硝酸铜和 0.2g 二水合硝酸钡加入到 162g 水中, 配成混合溶液, 将 100gBeta 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中, 在常压 50℃下浸没 6h, 浸没结束后抽滤, 滤饼 60℃下干燥 24h, 干燥后的滤饼在 550℃下焙烧改性 3h, 得到氧化铜 (La_2O_3) 含量为 0.91wt%, 氧化钡 (PdO) 含量为 0.09wt% 的改性 Beta 分子筛粉末;

(2) 将 496g 氧化锌粉末、131g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、24g 氧化锆粉末、54g 上述铜钡改性 Beta 分子筛和 19.9g 羧甲基纤维素在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I;

(3) 将 333.1g 四水合乙酸镍和 31.4g 五水硫酸铜加入到 2600g 水中, 配成混合液, 然后加入到共振混合机中, 与上述混合物 I 进行混合, 得到混合物 II;

(4) 将 700g 硅溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀, 然后放入挤球机挤成颗粒直径为 2 mm 的小球, 将小球先在常温条件下自然干燥 12h, 然后再在 60℃条件下干燥 24h; 之后在 500℃条件下焙烧 3h, 得到固体颗粒;

(5) 将 157.9g 六水合硝酸钴加入到 2200g 水中配制成浸渍液, 将上述固体颗粒全部置于浸渍液中, 在 45℃下浸渍 10h; 之后先在常温条件下自然干燥 30h, 再在 120℃下干燥 4h, 然后在 450℃条件下焙烧 5h, 得到催化剂。

实施例 3

(1) 将 4.44g 六水合硝酸铜和 0.72g 二水合硝酸钡加入到 180g 水中, 配成混合溶液, 将 100gUSY 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中, 在常压 60℃下浸没 5h, 浸没结束后抽滤, 滤饼在 60℃下干燥 24h, 干燥后的滤饼在 525℃下焙烧改性 4.5h, 得到氧化铜 (La_2O_3) 含量为 1.67wt%, 氧化钡 (PdO) 含量为 0.33wt% 的改性 USY 分子筛粉末;

(2) 将 568.5g 氧化锌粉末、105g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、31.5g 氧化钛粉末、45g 上述铜钡改性 USY 分子筛和 28.4g 田菁粉在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I;

(3) 将 432g 六水合硝酸镍和 28.3g 五水硫酸铜加入到 3000g 水中, 配成混合液, 然后加入到共振混合机中, 与上述混合物 I 进行混合, 得到混合物 II;

(4) 将 500g 铝溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀, 然后放入挤球机挤成颗粒直径为 2 mm 的小球, 将小球先在常温条件下自然干燥 12h, 然后再在 60℃条件下干燥 24h, 之后在 550℃条件下焙烧 4h, 得到固体颗粒;

(5) 将 40.8g 钼酸铵加入到 2500g 水中配制成浸渍液, 将上述固体颗粒全部置于浸渍液中, 在 50℃下浸渍 9h; 之后先在常温条件下自然干燥 30h, 再在 120℃下干燥 4h, 然后在 550℃条件下焙烧 4h, 得到催化剂。

实施例 4

(1) 将 6.14g 六水合硝酸铜和 1.5g 二水合硝酸钡加入到 200g 水中, 配成混合溶液, 将 100gBeta 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中, 在常压 70℃下浸没 4h, 浸没结束后抽滤, 滤饼在 60℃下干燥 24h, 干燥后的滤饼在 500℃下焙烧改性 6h, 得到氧化铜 (La_2O_3) 含量为 2.31wt%, 氧化钡 (PdO) 含量为 0.69wt% 的改性 Beta 分子筛粉末;

(2) 将 640g 氧化锌粉末、88g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、32g 氧化锆粉末、40g 上述铜钡改性 Beta 分子筛和 38.4g 甲基纤维素在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I;

(3) 将 328.1g 四水合乙酸镍和 19.7g 三水合硝酸铜加入到 2500g 水中, 配成混合液, 然后加入到共振混合机中, 与上述混合物 I 进行混合, 得到混合物 II;

(4) 将 350g 硅溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀, 然后放入挤球机挤成颗粒直径为 2.5 mm 的小球, 将小球先在常温条件下自然干燥 12h, 然后再在 60℃条件下干燥 24h, 之后在 600℃条件下焙烧 3h, 得到固体颗粒;

(5) 将 126.3g 九水合硝酸铁加入到 2700g 水中配制成浸渍液, 将上述固体颗粒全部置于浸渍液中, 在 55℃下浸渍 12h; 之后先在常温条件下自然干燥 30h, 再在 120℃下干燥 4h, 然后在 650℃条件下焙烧 3h, 得到催化剂。

实施例 5

(1) 将 7.6g 六水合硝酸铜和 2.48g 二水合硝酸钡加入到 194g 水中, 配成混合溶液, 将 100gUSY 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中, 在常压 40℃下浸没 8h, 浸没结束后抽滤, 滤饼在 60℃下干燥 24h, 干燥后的滤饼在 480℃下焙烧改性 7h, 得到氧化铜 (La_2O_3) 含量为 2.86wt%, 氧化钡 (PdO) 含量为 1.14wt% 的改性 USY 分子筛粉末;

(2) 将 707g 氧化锌粉末、76g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、31.8g 氧化钛粉末、35.2g 上述铜钡改性 USY 分子筛和 49.5g 羧甲基纤维素在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I;

(3) 将 295g 六水合硝酸镍和 13.2g 五水硫酸铜加入到 2200g 水中, 配成混合液, 然后加入到共振混合机中, 与上述混合物 I 进行混合, 得到混合物 II;

(4) 将 250g 铝溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀, 然后放入挤球机挤成颗粒直径为 5 mm 的小球, 将小球先在常温条件下自然干燥 12h, 然后再在 60℃条件下干燥 24h, 之后在 650℃条件下焙烧 4h, 得到固体颗粒;

(5) 将 43g 硝酸钾加入到 2800g 水中配制成浸渍液, 将上述固体颗粒全部置于浸渍液中, 在 60℃下浸渍 8h; 之后先在常温条件下自然干燥 30h, 再在 120℃下干燥 4h, 然后在 600℃条件下焙烧 4h, 得到催化剂。

实施例 6

(1) 将 12.65g 六水合硝酸钼和 0.52g 二水合硝酸钡加入到 198g 水中, 配成混合溶液, 将 100g Beta 分子筛和混合溶液一同置于搅拌反应釜中浸, 在常压 85℃下浸没 2h, 浸没结束后抽滤, 滤饼在 60℃下干燥 24h, 干燥后的滤饼在 600℃下焙烧改性 2h, 得到氧化钼 (La₂O₃) 含量为 4.76wt%, 氧化钡 (PdO) 含量为 0.24wt%的改性 Beta 分子筛粉末;

(2) 将 613.4g 氧化锌粉末、97.6g 拟薄水铝石 (以氧化铝计)、36.1g 氧化锆粉末、32.9g 上述钼钡改性 Beta 分子筛和 49.1g 田菁粉在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I;

(3) 将 266.5g 四水合乙酸镍和 30.4g 三水合硝酸铜加入到 2000g 水中, 配成混合液, 然后加入到共振混合机中, 与上述混合物 I 进行混合, 得到混合物 II;

(4) 将 450g 硅溶胶与上述混合物 II 在捏合机中搅拌均匀, 然后放入挤球机中挤成颗粒直径为 4 mm 的小球, 将小球先在常温条件下自然干燥 12h, 然后再在 60℃条件下干燥 24h, 之后在 700℃条件下焙烧 1h, 得到固体颗粒;

(5) 将 54.4g 钼酸铵加入到 3000g 水中配制成浸渍液, 将上述固体颗粒全部置于浸渍液中, 在 90℃下浸渍 1h; 之后先在常温条件下自然干燥 30h, 再在 120℃下干燥 4h, 然后在 700℃条件下焙烧 2h, 得到催化剂。

对比例 1

与实施例 3 相同, 区别在于: 将步骤 (2) 和步骤 (3) 中的共振混合机替换为机械搅拌, 得到改质催化剂。

对比例 2

与实施例 3 相同, 区别在于: 省略步骤 (1), 步骤 (2) 中将 568.5g 氧化锌粉末、150g 拟薄水铝石、31.5g 氧化钛粉末和 28.4g 田菁粉在共振混合机中混合均匀, 得到混合物 I, 得到改质催化剂。

对比例 3

与实施例 3 相同, 区别在于: 省略步骤 (1), 在步骤 (2) 中采用未经钼和钡改性的分子筛, 得到改质催化剂。

对比例 4

与实施例 3 相同, 区别在于: 将步骤 (2) 中氧化锌粉末替换为孔径为 8nm 的小孔氧化锌, 得到改质催化剂。

依据原料用量计算实施例和对比例中所制备的催化剂的组分含量, 计算结果如表 1 所示:

表 1

组分含量/wt%		实 施 例1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比 例4
载体		65	70.5	75	80	85	78	75	75	75	75
主活		15	11	12	10.5	8	9	12	12	12	12
助活		5/K	4.5/Co	3/Mo	2.5/Fe	2/K	4/Mo	3/Mo	3/Mo	3/Mo	3/Mo
粘结剂		15/Al	14/Si	10/Al	7/Si	5/Al	9/Si	10/Al	10/Al	10/Al	10/Al
载体	氧化锌	42.3	49.6	56.8	64	70.7	61.3	56.8	56.8	56.8	56.8
	氧化铝	14	13.1	10.5	8.8	7.6	9.8	10.5	15	10.5	10.5
	氧化钛	3.2	-	3.2	-	3.2	-	3.2	3.2	3.2	3.2
	氧化锆	-	2.4	-	3.2	-	3.6	-	-	-	-
	改分子筛	5.5/U	5.4/B	4.5/U	4/B	3.5/U	3.3/B	4.5/U	-	4.5/U 未	4.5/U

主活性组分	氧化镍	13.5	10	11.1	9.8	7.6	8	11.1	11.1	11.1	11.1
	氧化铜	1.5	1	0.9	0.7	0.4	1	0.9	0.9	0.9	0.9

注意：表 2 粘结剂中的 Al 代表粘结剂氧化铝，Si 代表粘结剂氧化硅，改性分子筛中 U 代表 USY 分子筛，U_未代表未改性 USY 分子筛，B 代表 Beta 分子筛。载体中各组分的含量以催化剂总质量计，主活性组分中氧化镍和氧化铜的含量以催化剂总质量计。

测试例 1

利用 Nicolet IS10 红外光谱仪对 USY 分子筛、Beta 分子筛以及实施例 1-6 中制备得到的改性分子筛粉末进行 B 酸 L 酸表征，方法如下：

吡啶吸附待测样品，通过傅里叶红外变换红外光谱表征改性分子筛粉末的酸性及酸量，测试在 Nicolet IS10 红外光谱仪上进行，扫描波数（Wavenumber）范围均为 4000~400cm⁻¹，扫描次数均为 64 次。操作步骤如下：将待测样品研磨成粉后，取 10 mg 制成自支撑薄片，将其放入石英真空红外池卡槽中。之后，在 400℃和真空（3.5×10⁻³ pa）条件下对待测样品进行净化处理，4 h 后冷却至室温。将扫描谱图作为背景，随之升温至 150℃进行吸附吡啶，吸附时间为 0.5h。吸附完毕后，抽真空脱附 0.5 h。然后将待测样品池冷却至室温，扫描谱图。然后再升温至 300℃，抽真空处理时间仍为 0.5 h。最后冷却至室温，扫描谱图。然后再升温至 450℃，抽真空处理时间仍为 0.5 h。最后冷却至室温，扫描谱图，测试结果如表 2 所示

表 2

样品	Py-IR					
	Brönsted 酸 1540 (μmol/g)			Lewis 酸 1450 (μmol/g)		
	150℃	300℃	450℃	150℃	300℃	450℃
USY 分子筛	2.03	0.03	1.87	3.63	1.38	0.00
实施例 1	7.47	2.66	0.89	9.74	2.93	0.00
实施例 3	8.48	3.54	0.43	9.82	3.83	2.31
实施例 5	8.65	3.46	0.36	7.86	3.60	2.46
Btea 分子筛	2.17	0.06	0.89	3.24	0.76	0.01
实施例 2	8.23	3.21	0.38	8.45	3.48	2.55
实施例 4	7.49	2.89	0.66	7.99	3.76	1.74
实施例 6	7.97	3.17	0.74	9.43	3.21	1.38

由表 2 可知，分子筛改性后，在 150℃、300℃点的 B 酸和 L 酸酸量都增加，表明分子筛改性后低温下酸性增强，因此具有了更好的低温反应活性。

测试例 2

采用万能型自动强度测试仪测定油品改质催化剂的压碎强度。其中，万能型自动强度测试仪的仪器量程为 0~500N，精度为 0.1N。测试时，将单个样品置于两个刚性平台之间，其中一个平台保持静止，另一个平台以极低的速度沿轴向向下移动。压碎强度确定为颗粒压碎前所测得的最大载荷。对每个试样选择 50 个规则颗粒进行强度试验，取其平均值作为测试结果。表 3 为实施例 1 和实施例 3 所得到的油品改质催化剂 50 次压碎强度测试结果。表 4 为实施例 1-6 以及对比例 1-3 所得到的油品油改质催化剂的压碎强度（50 次测量的平均值）。

表 3

测试编号	压碎强度（N）
------	---------

	实施例 1	实施例 3
1	44.8	47.2
2	43.2	47.9
3	45.1	48.0
4	46.5	47.4
5	44.6	47.8
6	47.1	47.5
7	47.7	47.7
8	43.5	47.9
9	44.7	47.9
10	45.9	47.6
11	43.4	47.2
12	46.8	47.9
13	45.9	47.8
14	46.2	47.6
15	44.3	47.5
16	46.7	47.8
17	47.5	47.8
18	46.6	47.6
19	44.8	47.8
20	45.1	47.9
21	46.6	48
22	47.4	47.9
23	46.7	47.6
24	45.8	47.8
25	47.2	47.8
26	44.9	47.5
27	47.7	47.9
28	46.5	47.8
29	47.2	47.9
30	46.9	47.6
31	46.7	47.5

32	43.3	47.5
33	45.4	47.9
34	47.8	48
35	47.1	47.8
36	47.3	47.9
37	45.5	47.8
38	45.7	47.9
39	46.3	47.9
40	47.8	48
41	47.4	47.7
42	46.7	48
43	46.1	47.6
44	47.2	47.9
45	43.6	47.7
46	46.2	47.9
47	44.8	47.9
48	45.1	48
49	46.9	47.7
50	47.8	47.8

由表 3 可知，本发明中提供的催化剂的制备方法制备得到的催化剂的压碎强度稳定性好，可适用固定床或移动床反应器。

测试例 3

采用 BET 对实施例 1-6 以及对比例 1-4 所得到的改质催化剂的比表面积、孔径和孔容进行表征。测试时：称取 10g 待测样品在 300℃条件下抽真空 4.0 h，然后利用 Tri Star II 3020 型（Mike Instrument Company，USA）自动分析仪测试催化剂的 N₂ 吸-脱附等温曲线和孔径分布。由 BET 方程和 BJH 方法分别计算样品的比表面积和孔径分布，测试结果如表 4 所示。

表 4

	压碎强度(N)	比表面积(m ² /g)	孔体积(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
实施例 1	46.3	132.4	0.34	14.3
实施例 2	47.1	126.8	0.35	13.5
实施例 3	46.0	119.5	0.33	12.1
实施例 4	47.8	138.6	0.38	16.7

实施例 5	45.8	122.9	0.33	18.8
实施例 6	46.6	130.2	0.36	14.6
对比例 1	18.3	107.4	0.31	11.3
对比例 2	22.7	112.7	0.32	10.6
对比例 3	38.2	126.1	0.32	18.2
对比例 4	46.3	83.7	0.26	8.6

油品改质方法实施例

还原过程中的还原气体为体积纯度≥99%的氢气或重整氢气。

油品 A: 脱盐脱水后的华北油田原油, 总硫含量 3.1wt%, API 度 24, 50℃运动粘度 56 mm²/s, 总金属含量 111μg/g;

油品 B: 兰州石化催化原料 (减压渣油与蜡油体积比 3: 7 的混合物), 硫含量 0.6wt %, API 度 18, 100℃运动粘度 121 mm²/s, 总金属含量 56μg/g;

油品 C: 四川石化减压渣油, 硫含量 1.7wt %, API 度 16, 100℃运动粘度 614mm²/s, 总金属含量 172μg/g。

原料D: 兰州石化催化油浆, 硫含量1.1%, API度20, 粘度42mm²/s (100℃), 金属含量154μg/g;

原料E: 四川石化蜡油, 硫含量0.56%, API度28, 粘度8.5mm²/s (100℃);

原料F: 玉门石化催化柴油, 硫含量0.86%, API度26, 粘度4mm²/s (40℃)。

其中, 原料A-D为重质油, 原料E和F为中质油。

硫含量的测定: 采用美国 photonLAB 总硫总氮分析仪在温度为 1000℃, 氩气为 30psi, 氧气为 10psi 的条件下, 通过紫外荧光/化学发光法测定液态样品中的总硫含量, 参考标准《SH/T 0689-2000》。

运动粘度的测定: 参考标准《GB/T 265-1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》, 每个试样重复测定两次取平均值。

金属含量的测定: 本发明中的金属含量指的是钠、钙、铁、镍、钒、铜、铅的含量。其中, 采用德国耶拿仪器公司 ContrAA 700 型原子吸收光谱仪对油品中的钠元素含量进行测定。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对油品中微量的金属元素 (钙、铁、镍、钒、铜、铅) 的含量进行测量。

API 度为石油及石油产品密度的一种量度, 通过测量油品在 15.6℃(60°F)时的相对密度, 再根据公式: API=(141.5/相对密度)-131.5, 计算得到油品的 API 度。

第一种油品改质方法的优选实施例

实施例 A

采用固定床反应器对实施例 1-6 以及对比例 1-4 所得到的油品改质催化剂进行评价: 将 400g 油品改质催化剂装填在固定床反应器中, 先进行还原, 然后与油品和氢气接触, 进行脱硫反应, 得到改质油品。测定油品原料和脱硫后得到的改质油品的总硫含量 (计算脱硫率)、粘度、API 度和金属含量, 反应条件以及测试结果如表 5 所示。

表 5

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
还原压力/MPa	常压	0.75	1	1.25	1.5	3	1	1	1	1
还原温度/℃	300	350	400	400	350	500	400	400	400	400
还原时间/℃	6	4	3	4	3	6	3	3	3	3
氢气体积空 /h ⁻¹	4000	2000	2500	3000	2500	500	2500	2500	2500	2500

还原气	氢气	氢气	氢气	氢气	氢气	重整 氢气	氢气	氢气	氢气	氢气
油品	A	B	A	C	B	C	A	A	A	A
反应温度/℃	380	450	420	400	410	440	420	420	420	420
反应压力/MPa	6	3	5	4	7	4.5	5	5	5	5
氢气空速/h ⁻¹	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
氢油比	400	250	300	350	200	400	300	300	300	300
脱硫率/%	94	94	96	86	92	88	68	71	66	41
脱金属率/%	95	89	98	82	86	85	54	43	48	64
改质油品粘度 (mm ² /s)	10.9	23.8	5.3	150	23.6	122	52.8	46.4	50.6	9.7
产物 API 度	32	30	36	22	26	26	26	28	29	33

注意：表 5 中改质油品粘度对应的温度与原料油品运动粘度的温度相同。

由实施和对比例可知，本发明提供的油品改性催化剂，脱硫率在 85%以上，脱金属率在 80%以上，集高效脱硫、高效脱金属和高效降粘为一体，能显著降低产品的密度和粘度，提高产品的 API 度、脱硫率和脱金属率。

第二种油品改质方法（一种油品吸附脱硫改质的方法）的优选实施例
实施例和对比例中的一段再生气和二段再生气分别为空气与氮气的混合气。乙酸的质量分数≥98%。

实施例 B1

(1) 上述实施例 1 中所制备的新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原，得到活性催化剂；其中，还原压力为常压、还原温度为 300℃、还原 6h，氢气体积空速为 4000h⁻¹；

(2) 上述活性催化剂、油品 A 和反应氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应，得到改质产物和反应后催化剂；其中，吸附脱硫改质反应的反应压力为 4MPa、反应温度为 410℃、油品 A 质量空速为 0.25h⁻¹、氢油比为 400:1；

(3) 上述改质产物进入闪蒸罐进行分离，得到改质产品、碳三组分和富氢尾气；其中，采出的富氢尾气引入氢气分离装置进行氢气分离，得到干气和循环氢气，得到的循环氢气升压后循环加入步骤 (2) 中的反应氢气，采出的改质产品作为成品输出；

(4) 上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器，利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗；其中，清洗压力为 4MPa、清洗温度为 400℃、油洗液与反应后催化剂的质量比为 1.5: 1；

清洗后的废油洗液进入分馏塔，从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器，从分馏塔塔底采出的组分与步骤 (2) 中的改质产品混合后一起作为成品输出；

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗，由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生，得到一段再生剂；其中，一段再生压力为 0.1MPa、一段再生温度为 400℃、一段再生气空速为 2000h⁻¹、一段再生气中氧气含量为 2.1v%；

(5) 将上述一段再生剂分为 A 部分和 B 部分，A 部分一段再生剂占上述一段再生剂总质量的 20%，A 部分一段再生剂进入复活器与乙酸接触进行复活处理，得到复活产物；复活反应压力为 0.1MPa，复活反应温度为 100℃，A 部分一段再生剂与复活液的质量比为 1.2: 1；

上述复活产物和上述 B 部分一段再生剂由闭锁料斗隔离后进入二段再生器进行二段再生，得到再生催化剂；其中，二段再生压力为 0.1MPa、二段再生温度为 480℃、二段再生气空速为 2000h⁻¹、二段再生气中氧气含量为 12.6v%；

其中，一段再生器和二段再生器排放的再生烟气经烟气脱硫系统脱硫后外放；

(6) 上述再生催化剂进入分离器, 分离出循环催化剂和废弃催化剂; 其中, 废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的 3%; 分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入还原器, 同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂, 循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原, 还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.73wt%, 碳三组分收率为 0.26wt%, 改质产物收率为 94.81wt%, 焦炭收率为 1.32wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 2.88%;

改质产品性质: 硫含量 0.22%、API 度 34, 粘度 $11\text{mm}^2/\text{s}$ (50°C)、金属含量 $16\mu\text{g/g}$ 。

实施例 B2

(1) 上述实施例 2 中所制备的新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原, 得到活性催化剂; 其中, 还原压力为 0.75MPa、还原温度为 350°C 、还原时间为 4h, 氢气体积空速为 2000h^{-1} ;

(2) 上述活性催化剂、油品 B 和反应氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应, 得到改质产物和反应后催化剂; 其中, 吸附脱硫改质反应的反应压力为 6MPa、反应温度为 430°C 、油品 B 质量空速为 0.5h^{-1} 、氢油比为 300:1;

(3) 上述改质产物进入闪蒸罐进行分离, 得到改质产品、碳三组分和富氢尾气; 其中, 采出的富氢尾气引入氢气分离装置进行氢气分离, 得到干气和循环氢气, 得到的循环氢气增压后循环加入步骤 (2) 中的反应氢气; 采出的改质产品分为 a 部分和 b 部分, a 部分循环回移动床反应器, b 部分作为成品输出; 其中, a 部分占改质产品总质量的 20%, b 部分占改质产品总质量的 80%;

(4) 上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器, 利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗; 其中, 清洗压力为 6MPa、清洗温度为 410°C 、油洗液与反应后催化剂的质量比为 1.5: 1;

清洗后的废油洗液进入分馏塔, 从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器, 从分馏塔塔底采出的组分与步骤 (2) 中的改质产品混合后一起作为成品输出;

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生, 得到一段再生剂; 其中, 一段再生压力为 0.5MPa、一段再生温度为 420°C 、一段再生气空速为 1000h^{-1} 、一段再生气中氧气含量为 1.26v%;

(5) 将上述一段再生剂分为 A 部分和 B 部分, A 部分一段再生剂占上述一段再生剂总质量的 10%, A 部分一段再生剂进入复活器与乙酸接触进行复活处理, 得到复活产物; 复活反应压力为 0.5MPa, 复活反应温度为 130°C , A 部分一段再生剂与复活液的质量比为 1.2: 1;

上述复活产物和上述 B 部分一段再生剂由闭锁料斗隔离后进入二段再生器进行二段再生, 得到再生催化剂; 其中, 二段再生压力为 0.5MPa、二段再生温度为 510°C 、二段再生气空速为 1000h^{-1} 、二段再生气中氧气含量为 4.2v%; 其中, 一段再生器和二段再生器排放的再生烟经烟气脱硫系统脱硫后外放;

(6) 上述再生催化剂进入分离器, 分离出循环催化剂和废弃催化剂; 其中, 废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的 4%; 分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入还原器, 同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂, 循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原, 还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.49wt%, 碳三组分收率为 0.17wt%, 改质产物收率为 97.97wt%, 焦炭收率为 0.82wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 0.55%;

改质产品性质: 硫含量 0.054%、API 度 30, 粘度 $22\text{mm}^2/\text{s}$ (100°C)、金属含量 $8\mu\text{g/g}$ 。

实施例 B3

(1) 上述实施例 3 中所制备的新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原, 得到活性催化剂; 其中, 还原压力为 1.0MPa、还原温度为 400°C 、还原时间为 3h, 氢气体积空速为 2500h^{-1} ;

(2) 上述活性催化剂、油品 C 和还原氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应, 得到改质产物和反应后催化剂; 其中, 吸附脱硫改质反应的反应压力为 8MPa、反应温度为 450°C 、油品 C 质量空速为 0.5h^{-1} 、氢油比为 500:1;

(3) 上述改质产物进入闪蒸罐进行分离, 得到改质产品、碳三组分和富氢尾气; 其中, 采出的富氢尾气引入氢

气分离装置进行氢气分离,得到干气和循环氢气,得到的循环氢气升压后循环加入步骤(2)中的反应氢气;采出的改质产品分为a部分和b部分,a部分循环回移动床反应器,b部分作为成品输出;其中,a部分占改质产品总质量的50%,b部分占改质产品总质量的50%;

(4)上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器,利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗;其中,清洗压力为8MPa、清洗温度为430℃、油洗液与反应后催化剂的质量比为1.2:1;

清洗后的废油洗液进入分馏塔,从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器,从分馏塔塔底采出的组分与步骤(2)中的改质产品混合后一起作为成品输出;

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗,由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生,得到一段再生剂;其中,一段再生压力为1.0MPa、一段再生温度为440℃、一段再生气空速为3000 h⁻¹、一段再生气中氧气含量为4.2v%;

(5)将上述一段再生剂分为A部分和B部分,A部分一段再生剂占上述一段再生剂总质量的30%,A部分一段再生剂进入复活器与乙酸接触进行复活处理,得到复活产物;复活反应压力为1.0MPa,复活反应温度为160℃,A部分一段再生剂与复活液的质量比为1.2:1;

上述复活产物和上述B部分一段再生剂进入二段再生器进行二段再生,得到再生催化剂;其中,二段再生压力为1.0MPa、二段再生温度为550℃、二段再生气空速为3000 h⁻¹、二段再生气中氧气含量为12.6v%;

其中,一段再生器和二段再生器排放的再生烟气经烟气脱硫系统脱硫后外放;

(6)上述再生催化剂进入分离器,分离出循环催化剂和废弃催化剂;其中,废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的5%;分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗,由闭锁料斗隔离后进入还原器,同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂,循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原,还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为0.84wt%,碳三组分收率为0.61wt%,改质产物收率为95.60wt%,焦炭收率为1.56wt%;烟气脱硫系统中硫的回收率为1.39%;

改质产品性质:硫含量0.31%、API度26,粘度121mm²/s(100℃)、金属含量34μg/g。

实施例 B4

(1)上述实施例4中所制备的新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原,得到活性催化剂;其中,还原压力为1.25MPa、还原温度为400℃、还原时间为4h、氢气体积空速为3000h⁻¹;

(2)上述活性催化剂、油品D和还原氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应,得到改质产物和反应后催化剂;其中,吸附脱硫改质反应的反应压力为4MPa、反应温度为420℃、油品D质量空速为1.0h⁻¹、氢油比为400:1;

(3)上述改质产物进入闪蒸罐进行分离,得到改质产品、碳三组分和富氢尾气;其中,采出的富氢尾气引入氢气分离装置进行氢气分离,得到干气和循环氢气,得到的循环氢气升压后循环加入步骤(2)中的反应氢气;采出的改质产品分为a部分和b部分,a部分循环回移动床反应器,b部分作为成品输出;其中,a部分占改质产品总质量的30%,b部分占改质产品总质量的70%;

(4)上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器,利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗;其中,清洗压力为4MPa、清洗温度为390℃、油洗液与反应后催化剂的质量比为1.2:1;

清洗后的废油洗液进入分馏塔,从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器,从分馏塔塔底采出的组分与步骤(2)中的改质产品混合后一起作为成品输出;

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗,由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生,得到一段再生剂;其中,一段再生压力为1.0MPa、一段再生温度为410℃、一段再生气空速为1500 h⁻¹、一段再生气中氧气含量为1.56v%;

(5)将上述一段再生剂分为A部分和B部分,A部分一段再生剂占上述一段再生剂总质量的10%,A部分一段再生剂进入复活器与乙酸接触进行复活处理,得到复活产物;复活反应压力为1.0MPa,复活反应温度为100℃,A部分一段再生剂与复活液的质量比为1.2:1;

上述复活产物和上述B部分一段再生剂进入二段再生器进行二段再生,得到再生催化剂;其中,二段再生压力为1.0MPa、二段再生温度为530℃、二段再生气空速为1500 h⁻¹、二段再生气中氧气含量为10.2v%;

其中,一段再生器和二段再生器排放的再生烟气经烟气脱硫系统脱硫后外放;

(6) 上述再生催化剂进入分离器, 分离出循环催化剂和废弃催化剂; 其中, 废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的 2%; 分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入还原器, 同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂, 循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原, 还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.69wt%, 碳三组分收率为 0.38wt%, 改质产物收率为 97.17wt%, 焦炭收率为 0.82wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 0.94%;

改质产品性质: 硫含量 0.16%、API 度 28, 粘度 $6\text{mm}^2/\text{s}$ (100°C)、金属含量 $23\mu\text{g/g}$ 。

实施例 B5

(1) 上述实施例 5 中所制备的新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原, 得到活性催化剂; 其中, 还原压力为 1.5MPa、还原温度为 350°C 、还原时间为 3h、氢气体积空速为 2500h^{-1} ;

(2) 上述活性催化剂、油品 E 和反应氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应, 得到改质产物和反应后催化剂; 其中, 吸附脱硫改质反应的反应压力为 2MPa、反应温度为 400°C 、油品 E 质量空速为 1.5h^{-1} 、氢油比为 300:1;

(3) 上述改质产物进入闪蒸罐进行分离, 得到改质产品、碳三组分和富氢尾气; 其中, 采出的富氢尾气引入氢气分离装置进行氢气分离, 得到干气和循环氢气, 得到的循环氢气增压后循环加入步骤 (2) 中的反应氢气; 采出的改质产品分为 a 部分和 b 部分, a 部分循环回移动床反应器, b 部分作为成品输出; 其中, a 部分占改质产品总质量的 10%, b 部分占改质产品总质量的 90%;

(4) 上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器, 利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗; 其中, 清洗压力为 2MPa、清洗温度为 370°C 、油洗液与反应后催化剂的质量比为 1.2: 1;

清洗后的废油洗液进入分馏塔, 从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器, 从分馏塔塔底采出的组分与步骤 (2) 中的改质产品混合后一起作为成品输出;

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生, 得到一段再生剂; 其中, 一段再生压力为 0.5MPa、一段再生温度为 380°C 、一段再生气空速为 2500h^{-1} 、一段再生气中氧气含量为 2.38v%;

(5) 上述一段再生剂进入二段再生器进行二段再生, 得到再生催化剂; 其中, 二段再生压力为 0.5MPa、二段再生温度为 500°C 、二段再生气空速为 2500h^{-1} 、二段再生气中氧气含量为 6.8v%;

其中, 一段再生器和二段再生器排放的再生烟气经烟气脱硫系统脱硫后外放;

(6) 上述再生催化剂进入分离器, 分离出循环催化剂和废弃催化剂; 其中, 废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的 1%; 分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入还原器, 同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂, 循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原, 还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.53wt%, 碳三组分收率为 0.45wt%, 改质产物收率为 97.81wt%, 焦炭收率为 0.69wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 0.52%;

改质产品性质: 硫含量 0.04%、API 度 34, 粘度 $1.3\text{mm}^2/\text{s}$ (100°C)。

实施例 B6

(1) 上述实施例 6 中所制备的 (1) 上述新鲜催化剂与氢气接触在还原器中进行还原, 得到活性催化剂; 其中, 还原压力为 3MPa、还原温度为 500°C 、还原时间为 6h、氢气体积空速为 500h^{-1} ;

(2) 上述活性催化剂、油品 F 和反应氢气从移动床反应器的上端顺流进入反应器进行吸附脱硫改质反应, 得到改质产物和反应后催化剂; 其中, 吸附脱硫改质反应的反应压力为 1MPa、反应温度为 380°C 、油品 F 质量空速为 2.0h^{-1} 、氢油比为 200:1;

(3) 上述改质产物进入闪蒸罐进行分离, 得到改质产品、碳三组分和富氢尾气; 其中, 采出的富氢尾气引入氢气分离装置进行氢气分离, 得到干气和循环氢气, 得到的循环氢气增压后循环加入步骤 (2) 中的反应氢气; 采出的改质产品分为 a 部分和 b 部分, a 部分循环回移动床反应器, b 部分作为成品输出; 其中, a 部分占改质产品总质量的 10%, b 部分占改质产品总质量的 90%;

(4) 上述反应后催化剂经闭锁料斗隔离后进入洗油器, 利用汽油馏分对反应后催化剂进行清洗; 其中, 清洗压力为 1MPa、清洗温度为 350℃、油洗液与反应后催化剂的质量比为 1.2: 1;

清洗后的废油洗液进入分馏塔, 从分馏塔塔顶采出的油洗液循环回洗油器, 从分馏塔塔底采出的组分与步骤(2)中的改质产品混合后一起作为成品输出;

清洗后的反应后催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入一段再生器进行一段再生, 得到一段再生剂; 其中, 一段再生压力为 0.1MPa、一段再生温度为 360℃、一段再生气空速为 2000 h⁻¹、一段再生气中氧气含量为 3.64v%;

(5) 上述一段再生剂进入二段再生器进行二段再生, 得到再生催化剂; 其中, 二段再生压力为 0.1MPa、二段再生温度为 440℃、二段再生气空速为 2000 h⁻¹、二段再生气中氧气含量为 8.4v%;

其中, 一段再生器和二段再生器排放的再生烟气经烟气脱硫系统脱硫后外放;

(6) 上述再生催化剂进入分离器, 分离出循环催化剂和废弃催化剂; 其中, 废弃催化剂占上述再生催化剂总质量的 1%; 分离出的循环催化剂经提升器进入闭锁料斗, 由闭锁料斗隔离后进入还原器, 同时向还原器中补加与分离出的废弃催化剂等质量的新鲜催化剂, 循环催化剂和补加的新鲜催化剂在还原器中与氢气接触进行还原, 还原后的活性催化剂由闭锁料斗隔离后返回移动床反应器循环使用。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.36wt%, 碳三组分收率为 0.18wt%, 改质产物收率为 98.25wt%, 焦炭收率为 0.37wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 0.84%;

改质产品性质: 硫含量 0.02%、API 度 30, 粘度 3.32mm²/s (40℃)

实施例 B7

与实施例 B1 相同, 区别在于, 省略油品吸附脱硫改质中的步骤(5)中的复活处理, 将一段再生剂直接进行二段再生。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.67wt%, 碳三组分收率为 0.19wt%, 改质产物收率为 95.76wt%, 焦炭收率为 1.36wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 2.02%;

改质产品性质: 硫含量 1.08%、API 度 30, 粘度 20mm²/s (50℃)、金属含量 49μg/g。

对比例 B1

与实施例 B1 相同, 区别在于, 省略油品吸附脱硫改质中的步骤(5), 也即省略复活和二段再生, 将步骤(4)中的一段再生剂作为再生催化剂进入步骤(6)中的分离器。

对反应进行分析可知:

干气收率为 0.64wt%, 碳三组分收率为 0.16wt%, 改质产物收率为 97.34wt%, 焦炭收率为 1.44wt%; 烟气脱硫系统中硫的回收率为 0.42%;

改质产品性质: 硫含量 2.46%、API 度 26, 粘度 49mm²/s (50℃)、金属含量 51μg/g。

由上述实施例可知, 本发明中提供的油品吸附脱硫改质的方法, 通过催化剂与工艺的结合, 可以实现连续化生产, 显著改善脱硫降粘效果, 降低改质产品中金属含量, 提高改质产品的 API 度, 提高氢气的利用率, 降低氢耗, 适合工业化推广。

通过对比实施例 B1 和对比例 B1 可知, 只有一段再生时的脱硫效果差。对再生催化剂进行元素分析发现, 再生催化剂中氧化硫含量高达 16%, 说明催化剂没有实现有效再生, 从而导致催化剂脱硫活性下降。

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、一种油品改质催化剂，其特征在于，基于所述催化剂的总量，所述催化剂包括 65-85wt%的载体、8-15wt%的主活性组分、2-5wt%助活性组分和 5-15wt%的粘结剂；

其中，基于所述载体的总量，所述载体包括 65-85wt%的氧化锌、8-22wt%的氧化铝、0-5wt%的氧化钛、0-5wt%的氧化锆、4-10wt%的改性分子筛；其中，所述氧化钛和氧化锆的含量不同时为零，所述改性分子筛包括分子筛和改性元素，所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛；所述改性元素选自钨和/或钼；

其中，所述主活性组分选自镍和/或铜的氧化物，所述助活性组分选自钾、钴、钼、铁的氧化物中的一种或多种；所述粘结剂选自氧化铝和/或氧化硅。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，基于所述催化剂的总量，所述催化剂包括 70-80wt%的载体、10-13wt%的主活性组分、3-4wt%的助活性组分和 7-13wt%的粘结剂。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中，基于所述载体的总量，所述载体包括 70-80wt%的氧化锌、12-18wt%的氧化铝、3-5wt%的氧化钛或氧化锆，5-7wt%的改性分子筛。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中，基于所述改性分子筛的总量，所述改性元素以氧化物计的含量为 0.1-5wt%，优选为 1-3wt%；

优选地，所述改性元素为钨和钼；其中，所述钨和钼以氧化物计的质量比为 1：0.05-0.5，优选为 1：0.1-0.3。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的催化剂，其中，所述催化剂的压碎强度为 40-50N，优选为 43-48N；所述催化剂的比表面积为 100-160m²/g，优选为 115-145m²/g；所述催化剂的孔体积为 0.3-0.4cm³/g，优选为 0.33-0.38cm³/g；所述催化剂的平均孔径为 5-25nm，优选为 10-20nm。

6、一种油品改质催化剂的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) 将改性元素负载在分子筛上，得到改性分子筛粉末；其中，所述改性元素选自钨和/或钼，所述分子筛选自 USY 分子筛和/或 Beta 分子筛；

(2) 将载体前驱体和造孔剂进行共振混合，得到混合物 I；其中，所述载体前驱体包括氧化锌粉末、拟薄水铝石、任选的氧化钛粉末、任选的氧化锆粉末、所述改性分子筛粉末；其中，氧化钛粉末和氧化锆粉末至少有一个；

(3) 将主活性组分前驱体加入到所述混合物 I 中，得到混合物 II；其中，所述主活性组分前驱体为含镍和/或含铜的可溶性化合物；

(4) 将粘结剂前驱体与所述混合物 II 混合后进行造粒成型和第一次焙烧，得到固体颗粒；

(5) 将助活性组分前驱体浸渍在所述固体颗粒上，进行第二次焙烧，得到所述油品改质催化剂；其中，所述助活性组分前驱体选自钾、钴、钼、铁的可溶性化合物中的一种或多种。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，在步骤 (1) 中，所述负载包括先将分子筛浸没在含改性元素的溶液中，然后再进行干燥和煅烧，得到改性分子筛粉末；

优选地，所述含改性元素的溶液为含钨可溶性化合物和/或含钼可溶性化合物的溶液；

优选地，所述分子筛的硅铝比为 10-100，优选为 30-60；

优选地，所述分子筛选自 USY 分子筛或 Beta 分子筛；

优选地，所述浸没的操作条件包括在 30-85℃下处理 2-10h，优选在 50-70℃下处理 4-6h；

优选地，所述分子筛和含改性元素的溶液的投料使得基于所述改性分子筛粉末的总量，所述改性元素以氧化物计的含量为 0.1-5wt%，优选为 1-3wt%；

优选地，所述改性元素为钨和钼；其中，所述钨和钼以氧化物计的质量比为 1：0.05-0.5，优选为 1：0.1-0.3。

8、根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法，其中，在步骤 (2) 中，所述氧化锌粉末为大孔径纳米氧化锌，进一步优选地，所述氧化锌粉末的孔径为 10-50nm，优选 20-40nm；

优选地，所述拟薄水铝石的孔容为 0.2-1mL/g，优选为 0.4mL/g-0.8mL/g；比表面积为 150-300m²/g，优选为

180-260m²/g, 胶溶指数大于等于 92%, 优选大于等于 95%;

优选地, 所述造孔剂选自甲基纤维素、羧甲基纤维素、田菁粉中的一种或多种;

优选地, 所述载体前驱体的投料使得制备得到的改质催化剂的载体中, 以载体总质量计, 含有 65-85wt%的氧化锌、8-22wt%的氧化铝、0-5wt%的氧化钛或氧化锆、4-10wt%的改性分子筛; 其中, 所述氧化钛和氧化锆的含量不同时为零;

优选地, 所述造孔剂与所述载体前驱体中的氧化锌粉末的质量比为 1: 10-45, 优选为 1: 20-35。

9、根据权利要求 6-8 中任意一项所述的制备方法, 其中, 在步骤 (3) 中, 所述含镍可溶性化合物选自硝酸镍、乙酸镍、氯化镍中的一种或多种; 所述含铜的可溶性化合物选自硝酸铜、硫酸铜、氯化铜中的一种或多种;

优选地, 以所述主活性金属前驱体中金属氧化物的质量计, 所述主活性组分前驱体与所述混合物 I 中的载体前驱体的质量比为 8-15: 65-85。

10、根据权利要求 6-9 中任意一项所述的制备方法, 其中, 在步骤 (4) 中, 所述粘结剂前驱体选自铝溶胶或者硅溶胶, 优选为铝溶胶;

优选地, 以所述粘结剂前驱体中铝或硅元素对应的氧化物的质量计, 所述粘结剂前驱体与所述混合物 II 中的载体前驱体的质量比为 5-15: 65-85; 优选为 7-13: 70-80;

优选地, 所述造粒成型后得到的颗粒的平均粒径为 0.5-10mm, 优选为 0.5-5mm;

优选地, 所述第一次焙烧的操作条件包括: 第一次焙烧温度为 400-700℃, 第一次焙烧时间为 1-10h; 进一步优选地, 第一次焙烧温度为 400-550℃, 第一次焙烧时间为 3-10h。

11、根据权利要求 6-10 中任意一项所述的制备方法, 其中, 在步骤 (5) 中, 所述助活性组分前驱体选自钴和/或钼的可溶性化合物;

优选地, 以所述助活性组分前驱体中金属氧化物的质量计, 所述助活性组分前驱体与所述固体颗粒中载体前驱体的质量比为 2-5: 65-85;

优选地, 所述浸渍的操作条件包括: 浸渍温度为 20-90℃, 浸渍时间为 1-24h; 进一步优选地, 浸渍温度为 30-50℃, 浸渍时间为 8-24h;

优选地, 所述第二次焙烧的操作条件包括: 第二次焙烧温度为 400-700℃, 第二次焙烧时间为 1-10h; 进一步优选地, 第二次焙烧温度为 400-550℃, 第二次焙烧时间为 4-6h。

12、一种油品改质方法, 其特征在于, 所述方法包括将权利要求 1-5 中任意一项所述催化剂还原后与油品和氢气接触, 进行改质反应, 得到改质油品。

13、根据权利要求 12 所述的方法, 其中, 所述还原的操作条件包括: 还原温度为 250-550℃, 优选为 300-400℃; 还原压力为常压-3.5MPa, 优选为常压-1.25 MPa; 还原处理时间为 2-8h, 优选为 3-6h; 氢气的体积空速 500-4500h⁻¹, 优选为 2000-4000h⁻¹。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的方法, 其中, 所述油品包括中质油和重质油;

优选地, 所述中质油的馏程为 250-450℃, 重质油的馏程 >450℃;

优选地, 所述中质油的硫含量为 0.3-1wt%, 所述重质油的硫含量 0.5-3.5wt%;

优选地, 所述油品选自直馏柴油、催化柴油、催化油浆、焦化原料、焦化柴油、焦化蜡油、常压渣油、减压渣油、蜡油、重质原油以及以上油品的任意混合物。

15、根据权利要求 12 所述的方法, 其中, 所述改质反应的操作条件包括: 反应温度为 300-450℃, 优选为 350-450℃; 反应压力为 1-10MPa, 优选为 3-7MPa; 氢气空速为 0.2-0.8h⁻¹, 优选为 0.4-0.6h⁻¹; 氢油比为 100-500, 优选为 200-400。

16、一种油品吸附脱硫改质的方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

(1) 在氢气存在下, 将含新鲜催化剂的物料进行还原, 得到活性催化剂;

(2) 将油品、反应氢气与所述活性催化剂在移动床反应器中接触进行吸附脱硫改质反应, 得到改质产物和反应

后催化剂;

- (3) 将所述改质产物进行分离, 得到改质产品;
- (4) 将所述反应后催化剂进行一段再生, 得到一段再生剂;
- (5) 将所述一段再生剂进行二段再生, 得到再生催化剂;
- (6) 将所述再生催化剂返回步骤(1)的所述物料中循环使用。

17、根据权利要求16所述的方法, 其中, 步骤(1)中, 所述新鲜催化剂为权利要求1-5中任意一项所述的催化剂;

优选地, 所述还原的操作条件包括: 还原温度为250-550℃, 优选为300-400℃; 还原压力为常压-3.5MPa, 优选为常压-1.25 MPa; 还原时间为2-8h, 优选为3-6h; 氢气的体积空速为500-4500h⁻¹, 优选为2000-4000h⁻¹。

18、根据权利要求16或17所述的方法, 其中, 步骤(2)中, 所述油品包括中质油和重质油;

优选地, 所述中质油的馏程为250-450℃, 所述重质油的馏程>450℃;

优选地, 所述中质油的硫含量为0.3-1wt%, 所述重质油的硫含量0.5-3.5wt%;

优选地, 所述油品选自直馏柴油、催化柴油、催化油浆、焦化原料、焦化柴油、焦化蜡油、常压渣油、减压渣油、蜡油、重质原油以及以上油品的任意混合物;

优选地, 所述吸附脱硫改质反应的操作条件包括: 反应温度为300-450℃, 优选为350-450℃; 反应压力为1-10MPa, 优选为3-7MPa; 氢气体积空速为0.2-0.8h⁻¹, 优选为0.4-0.6h⁻¹; 氢油比为100-500, 优选为200-400。

19、根据权利要求16-18中任意一项所述的方法, 其中, 步骤(3)中, 所述分离为闪蒸, 用于分离所述改质产物, 得到改质产品、碳三组分和富氢尾气;

优选地, 将所述富氢尾气进行氢气分离, 得到干气和循环氢气; 其中, 所述循环氢气循环加入步骤(2)中所述反应氢气;

优选地, 所述方法还包括: 将所述改质产品分为a部分和b部分, 其中, a部分循环加入步骤(2)中所述油品, b部分作为成品输出; a部分为所述改质产品总质量的0-80wt%。

20、根据权利要求16-19中任意一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括: 步骤(4)中, 在所述一段再生前, 优选用油洗液清洗所述反应后催化剂; 其中, 所述油洗液选自汽油馏分、单芳烃馏分、混合芳烃馏分中的一种或多种, 优选为汽油馏分;

优选地, 所述清洗的操作条件包括: 所述油洗液与所述反应后催化剂的质量比为1-2: 1, 清洗压力为1-10MPa, 清洗温度为350-430℃;

优选地, 所述一段再生的操作条件包括: 一段再生压力为0.01-1MPa, 优选为0.1-0.5MPa; 一段再生温度为320-480℃, 优选为360-440℃; 一段再生气空速为500-4000h⁻¹, 优选为1000-3000h⁻¹; 一段再生气中氧气含量为0.8-5.5v%, 优选为1.2-4.2v%。

21、根据权利要求16-20任意一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括: 在步骤(5)中, 将所述一段再生剂分为A部分和B部分, 将所述A部分与复活液接触进行复活处理, 得到复活产物; 将所述复活产物和所述B部分进行所述二段再生;

优选地, 所述A部分占所述一段再生剂总质量的0-50%;

优选地, 所述复活液选自乙酸、甲酸、柠檬酸、草酸、硝酸中的一种或多种, 优选为乙酸;

优选地, 所述复活的操作条件包括: 所述A部分一段再生剂与所述复活液的质量比为1-2:1, 复活压力为0.1-1MPa, 复活温度为60-160℃;

优选地, 所述二段再生的操作条件包括: 二段再生反应压力0.01-1MPa, 优选为0.1-0.5MPa; 二段再生温度420-570℃, 优选为440-550℃; 二段再生气空速500-4500h⁻¹, 优选为1000-3000h⁻¹; 二段再生气中氧气含量3-15v%, 优选为4.2-12.6v%;

优选地, 所述二段再生温度比所述一段再生温度高, 所述二段再生气中氧气含量比所述一段再生气中氧气含量高。

22、根据权利要求16-21中任意一项所述的方法, 其中, 步骤(6)中, 将所述再生催化剂分为循环催化剂和废

弃催化剂，所述循环催化剂返回步骤（1）的所述物料中循环使用，并在将所述循环催化剂返回步骤（1）的同时，添加与所述废弃催化剂等量的新鲜催化剂；

优选地，所述废弃催化剂占所述再生催化剂总质量的 0.01-5wt%。

23、一种油品吸附脱硫改质系统，其特征在于，所述系统包括还原器（1）、移动床反应器（2）、分离塔（3）、一段再生器（4）和二段再生器（5）；

其中，所述还原器（1）与移动床反应器（2）、一段再生器（4）和二段再生器（5）首尾相连，所述分离塔（3）与所述移动床反应器（2）相连。

24、根据权利要求 23 所述的系统，其中，所述系统还包括洗油装置，所述洗油装置包括洗油器（6）和分馏塔（7）；其中，所述洗油器（6）设置在移动床反应器（2）和一段再生器（4）之间，所述分馏塔（7）与所述洗油器（6）相连，用于对来自洗油器（6）的废洗油液进行分离，并将分离出的洗油液返回洗油器（6）。

25、根据权利要求 23 或 24 所述的系统，其中，所述系统还包括复活器（8），所述复活器（8）并联在所述一段再生器（4）和二段再生器（5）的管路上；

优选地，所述系统还包括分离器（9），所述分离器（9）设置在二段再生器（5）和还原器（1）之间；

优选地，在所述还原器（1）、移动床反应器（2）、一段再生器（4）、二段再生器（5）、洗油器（6）和复活器（8）的进料口前分别设置有闭锁料斗（10）；

优选地，所述二段再生器（5）和洗油器（6）的出口分别设置有提升器（11），所述提升器（11）用于运输固体物料。

26、根据权利要求 23-25 中任意一项所述的系统，其中，所述系统还包括烟气脱硫系统（12），其中，所述烟气脱硫系统（12）与所述一段再生器（4）和二段再生器（5）相连。

27、根据权利要求 23-26 中任意一项所述的系统，其中，所述系统还包括氢气分离装置（13），所述氢气分离装置（13）设置在所述移动床反应器（2）和分离塔（3）之间。