



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03126446.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1333044C

[22] 申请日 2003.9.28 [21] 申请号 03126446.8

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

[72] 发明人 龙 军 朱玉霞 郭瑶庆 田辉平  
刘宇键 陈振宇 张久顺 达志坚  
何鸣元

### [56] 参考文献

- US5358630A 1994.10.25
- JP6025676A 1994.2.1
- CN1036787A 1989.11.1
- CN1378583A 2002.11.6
- EP1043384A2 2000.10.11

审查员 李德宝

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 徐 舒 庞立志

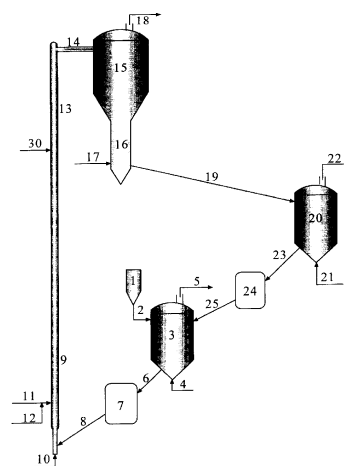
权利要求书 7 页 说明书 38 页 附图 2 页

### [54] 发明名称

一种烃油裂化方法

### [57] 摘要

一种烃油裂化方法，该方法包括在裂化条件下，将烃油与一种与含还原气体的气氛接触后的催化剂接触，分离裂化产物和催化剂，将催化剂再生，将再生后的催化剂与所述含还原气体的气氛接触，所述催化剂是一种含金属组分的裂化催化剂或者该含金属组分的裂化催化剂与不含金属组分的裂化催化剂的催化剂混合物，所述催化剂与含还原气体的气氛接触的温度为 100 - 900℃，接触的时间至少为 1 秒，含还原气体的气氛的用量为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟不小于 0.03 立方米还原气体，还原反应器内的压力为 0.1 - 0.5 兆帕。该方法具有更高的脱硫能力和重油裂化能力。



1. 一种烃油裂化方法，其特征在于，该方法包括在裂化条件下，将烃油与一种与含还原气体的气氛接触后的催化剂接触，分离裂化产物和催化剂，将催化剂再生，将再生后的催化剂与所述含还原气体的气氛接触，其中，所述烃油为含硫或不含硫的烃油，所述催化剂是一种含金属组分的裂化催化剂或者该含金属组分的裂化催化剂与不含金属组分的裂化催化剂的催化剂混合物，所述金属组分以最高氧化价态或还原价态存在，以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高氧化态的金属组分的氧化物计，金属组分的含量为0.1-30重量%，所述金属组分选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属、稀土金属中的一种或几种；所述催化剂与含还原气体的气氛接触的温度为100-900℃，接触的时间至少为1秒，含还原气体的气氛的用量为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟不小于0.03立方米还原气体，催化剂与所述含还原气体的气氛接触的压力为0.1-0.5兆帕。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述裂化反应器是固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器或提升管反应器。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述裂化条件包括反应温度为350-700℃，反应压力为0.1-0.8兆帕，剂油重量比为1-30。

4. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述裂化条件包括反应温度为400-650℃，反应压力为0.1-0.5兆帕，剂油重量比为2-15。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，该方法包括在一个提升管反应器内，在裂化条件下，将烃油与一种催化剂接触，分离裂化产物和催化剂，将催化剂循环至再生器再生，再生后的催化剂循环至一个还原反应器，在还原反应器内，再生后的催化剂与一种含还原气体的气氛接触，将与含还原气体的气氛接触后的催化剂循环回裂化反应器。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，该方法包括来自还原反应器（3）的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线（6）进入或不进入换热器（7）换热，换热或不换热后的催化剂经管线（8）进入提升管反应器（9）的预提升段，所述催化剂在来自管线（10）的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器（9）的反应区；同时，来自管线（11）的预热后的烃油与来自管线（12）的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器（9）的反应区，在提升管反应器（9）的反应区内，在裂化条件下，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应；反应物流继续上行通过出口区（13），经过水平管（14），进入分离系统的沉降器（15），沉降器（15）中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器（16）；在汽提器（16）中，待生催化剂与来自管线（17）的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线（18）排出，继续在分离系统分离出各种馏份；汽提后的待生催化剂经待生斜管（19）进入再生器（20），在再生器（20）中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线（21）的含氧的气氛接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线（22）排出；再生后的催化剂经管线（23）进入或不进入换热器（24）换热，换热或不换热后的催化剂经管线（25）进入还原反应器（3），在还原反应器（3）中，在还原条件下，再生后的催化剂或再生后的催化剂和经管线（2）来自储罐（1）的新鲜催化剂的混合物与来自管线（4）的含还原气体的气氛接触，废气经管线（5）排出。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，该方法包括来自还原反应器（3）的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线（6）进入或不进入换热器（7）换热，换热或不换热后的催化剂经管线（8）进入提升管反应器（9）的预提升段，所述催化剂在来自管线（10）的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器（9）的反应区；同时，来自管线（11）的预热后的烃油与来自管线（12）的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器（9）的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应；反应物流继续上行通过出口区（13），经过水平管（14），进入分离系统的沉降器

(15)；沉降器(15)中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器(16)；在汽提器(16)中，待生催化剂与来自管线(17)的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线(18)排出，继续在分离系统分离出各种馏份；汽提后的待生催化剂经待生斜管(19)进入再生器(20)，在再生器(20)中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线(21)的含氧的气氛接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线(22)排出。再生后的催化剂经管线(23)进入或不进入换热器(24)换热，换热或不换热后的催化剂经管线(25)进入气体置换罐(26)，在气体置换罐(26)中，用来自管线(27)的惰性气体置换出再生后的催化剂或再生后的催化剂和经管线(2)来自储罐(1)的新鲜催化剂的混合物携带的含氧气体，废气经管线(28)排出，经气体置换的催化剂经管线(29)进入还原反应器(3)，在还原反应器(3)中，在还原条件下，经气体置换的催化剂与来自管线(4)的含还原气体的气氛接触，废气经管线(5)排出。

8. 根据权利要求6或7所述的方法，其特征在于，该方法还包括采取气-固快速分离或在出口区(13)与提升管反应器(9)的反应区的结合处经管线(30)注入冷激剂，使提升管反应器出口区的温度降低。

9. 根据权利要求6或7所述的方法，其特征在于，雾化水蒸汽与预提升水蒸汽的总量占烃油的1-30重量%。

10. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述惰性气体选自氮气、二氧化碳、元素周期表中的零族气体中的一种或几种；所述惰性气体的通过量为每吨催化剂每分钟0.01-30立方米。

11. 根据权利要求5、6或7所述的方法，其特征在于，所述裂化条件包括提升管反应器反应区的温度为350-700℃，提升管反应器出口温度为350-560℃，反应压力为0.1-0.5兆帕，接触时间为1-10秒，剂油重量比为3-15。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述裂化条件包括提升管反应器反应区的温度为 450-600℃，提升管反应器出口温度为 450-550℃，反应压力为 0.1-0.3 兆帕，接触时间为 1-6 秒，剂油重量比为 4-10。

13. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征在于，催化剂与含还原气体的气氛接触的温度为 400-700℃，接触的时间为 10 秒至 1 小时，含还原气体的气氛的用量为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟 0.05-15 立方米还原气体，催化剂与含还原气体的气氛接触的压力为 0.1-0.3 兆帕，所述含还原气体的气氛指纯的还原气体或含有还原气体和惰性气体的气氛。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述纯的还原气体包括氢气、一氧化碳及含有 1-5 个碳原子的烃类中的一种或几种；所述含有还原气体和惰性气体的气氛的包括氢气、一氧化碳、含有 1-5 个碳原子的烃类中的一种或几种与惰性气体中的一种或几种的混合物或炼油厂中的干气。

15. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述惰性气体指元素周期表零族气体、氮气、二氧化碳中的一种或几种。

16. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述含还原气体的气氛中，还原气体的含量至少为 10 体积%。

17. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征在于，以所述催化剂混合物为基准，含金属组分的裂化催化剂的含量至少为 0.1 重量%。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其特征在于，以所述催化剂混合物为基准，含金属组分的裂化催化剂的含量至少为 1 重量%。

19. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法，其特征在于，所述含金属组分的裂化催化剂为含有所述金属组分、分子筛、耐热无机氧化物基质，含或不含粘土、含或不含磷的，所述金属以最高氧化态存在的裂化催化剂；以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高氧化态金属的氧化物计，所述金属组分的含量为 0.1-30 重量%，所述分子筛的含量为 1-90 重量%，耐热无机氧化物

的含量为2-80重量%，粘土的含量为0-80重量%，以五氧化二磷计，磷的含量为0-15重量%。

20. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于，以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高氧化态金属的氧化物计，所述金属组分的含量为0.5-20重量%，所述分子筛的含量为10-60重量%，耐热无机氧化物的含量为10-50重量%，粘土的含量为20-70重量%，磷的含量为0-8重量%。

21. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于，所述金属组分选自镓、锗、锡、铟、铋、铅、铜、银、锌、镉、钒、钼、钨、锰、铁、钴、镍、镧、铈、富镧混合稀土金属、富铈混合稀土金属中的一种或几种。

22. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于，所述分子筛选自Y型沸石、含磷和/或稀土的Y型沸石、超稳Y沸石、含磷和/或稀土的超稳Y沸石、Beta沸石、具有MFI结构的沸石、含磷和/或稀土的具有MFI结构的沸石中的一种或几种。

23. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于，所述耐热无机氧化物选自氧化铝、氧化硅、无定型硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼、碱土金属氧化物中的一种或几种。

24. 根据权利要求19所述的方法，其特征在于，所述粘土选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或几种。

25. 根据权利要求1或5所述的方法，其特征在于，所述含金属组分的裂化催化剂含有分子筛、耐热无机氧化物、粘土和一种金属组分，以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，分子筛的含量为1-90重量%，耐热无机氧化物的含量为2-80重量%，粘土的含量为2-80重量%，以所述最高氧化态的金属氧化物计，金属组分的含量为0.1-30重量%，所述金属组分以还原价态存在，它选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属中的一种或几种。

26. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，所述金属的平均价态与其最高氧化态的比值为0-0.95。

27. 根据权利要求26所述的方法，其特征在于，所述金属的平均价态与其最高氧化态的比值0.1-0.7。

28. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，所述金属组分选自镓、锗、锡、锑、铋、铅、铜、银、锌、镉、钒、钼、钨、锰、铁、钴、镍中的一种或几种。

29. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，该催化剂还含有稀土金属，所述稀土金属以金属和/或化合物的形式存在，以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述稀土金属组分的含量不超过50重量%。

30. 根据权利要求29所述的方法，其特征在于，以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述稀土金属组分的含量不超过15重量%。

31. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，该催化剂还含有磷组分，以五氧化二磷计，所述磷组分的含量不超过15重量%。

32. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，所述分子筛选自Y型沸石、含磷和/或稀土的Y型沸石、超稳Y沸石、含磷和/或稀土的超稳Y沸石、Beta沸石、具有MFI结构的沸石、含磷和/或稀土的具有MFI结构的沸石中的一种或几种。

33. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，所述耐热无机氧化物选自氧化铝、氧化硅、无定型硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼、碱土金属氧化物中的一种或几种。

34. 根据权利要求25所述的方法，其特征在于，所述粘土选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或几种。

35. 根据权利要求1或5所述的方法，其特征在于，所述烃油为金属杂质

含量小于 50ppm 的含硫或不含硫烃油。

36. 根据权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述烃油为金属杂质含量小于 50ppm 的含硫烃油。



## 一种烃油裂化方法

### 技术领域

本发明是关于一种烃油裂化方法。

### 背景技术

烃油的裂化方法通常包括在一个裂化区内，在裂化条件下，将烃油与一种裂化催化剂接触反应，分离裂化产物和催化剂，将催化剂循环至再生区再生，将至少部分再生后的催化剂循环回裂化区，再生催化剂的目的是保持催化剂的裂化活性。

有些烃油中含有镍、钒、铁等杂质，烃油中镍、钒、铁等杂质在含分子筛的催化剂上沉积，会导致催化剂失活或影响裂化产物分布。为解决这一问题，有些烃油裂化方法在再生区之后，加入了一个还原区。

US4, 345, 992 公开了一种烃油催化裂化方法，该方法包括在一个裂化区内，在裂化条件下，将烃油与一种颗粒状裂化催化剂接触，将部分所述裂化催化剂连续转移至一个再生区，在再生区内，用燃烧的方法脱除催化剂上的炭沉积物，将再生后的催化剂连续转移至一个还原区，在还原区内，将所述催化剂与一种还原气体接触，还原的条件使杂质金属不利效应得到降低，在还原区的上游使用了一种气封，以保证未消耗的还原气体的主要部分进入裂化区；将还原后的催化剂连续转移至裂化区。所述催化剂包括各种常规的裂化催化剂，如含沸石的裂化催化剂和无定形硅铝酸盐催化剂。

US4, 623, 443公开了一种烯烃加氢的方法，该方法包括在一个裂化区，在裂化条件下，用一种再生后的金属涂层催化剂裂化一种烃类，将所述催化剂转移至一个再生区，与一种含氧气体接触，将催化剂再生，连续将部分再生后的催化剂转移至所述裂化区，同时，将另一部分再生后的催化剂转移至一个还原区，在还原区内，将所述催化剂与一种还原气体接

触，接触的条件使催化剂上的金属还原，将裂化后的烃类转移至一个分离区在分离区从裂化产物中分离出氢气和烯烃，在一个加氢区，将至少部分所述氢气和烯烃与还原后的催化剂接触，使烯烃加氢，将所述催化剂转移至再生区。

US4, 623, 443 还公开了一种烯烃连续加氢方法，该方法包括在再生条件下，将一种失活的被金属污染的裂化催化剂与一种含氧的气体接触，得到再生后的被金属污染的催化剂，在还原条件下，将再生后的被金属污染的催化剂与一种还原气体接触，得到还原的再生后的被金属污染的催化剂，然后，立刻在加氢条件下，将所述还原的再生后的被金属污染的裂化催化剂与一种氢气和烯烃的混合物接触，对所述烯烃加氢。

US4, 623, 443 还公开了一种烃类转化方法，该方法包括（1）在一个反应区，在裂化条件下，将一种含有金属的烃类与一种活性催化剂接触，得到裂化产物和部分失活的被金属污染的催化剂；（2）将裂化产物和部分失活的被金属污染的催化剂分离；（3）将所述裂化产物分馏成氢气、烯烃和其它烃类；（4）在再生条件下，将所述部分失活的被金属污染的裂化催化剂与一种含氧的气体接触，得到再生后的被金属污染的催化剂；（5）将部分所述再生后的被金属污染的催化剂循环至所述反应区；（6）在还原条件下，将剩余的再生后的被金属污染的催化剂与一种还原气体接触，得到一种还原的再生后的被金属污染的催化剂；（7）在加氢条件下，将所述还原的再生后的被金属污染的催化剂与氢气和烯烃接触，得到加氢后的烯烃和部分结焦的还原的再生后的被金属污染的催化剂；（8）将所述加氢后的烯烃和部分结焦的还原的再生后的被金属污染的催化剂分离；（9）将加氢后的烯烃循环到（3）所述的分馏系统；（10）将部分结焦的还原的再生后的被金属污染的催化剂循环至（4）再生。

近年来，出于环保的考虑，在世界范围内，对燃料油标准的要求不断提高。以中国为例，1999 年国家质量监督局制定了“车用汽油有害物质控制标准”，按照该标准的要求，成品汽油的硫含量应小于 800ppm。欧洲燃油 III 号排放标准对汽油硫提出了小于 30ppm 的更为苛刻的要求。实际上，成品汽油

90%以上的硫来自于 FCC 汽油。另一方面，催化裂化原料的重质化倾向日益严重，具有较高硫含量的中东原油在炼厂所占原油中的比重也越来越大，因此，需要开发出具有较高裂化活性和脱硫性能的裂化催化剂及具有较强重油裂化能力和脱硫能力的裂化方法。

US6,036,847 及其同族专利 EP0,798,362A2 公开了一种烃类流化催化裂化方法，其中，所述烃类进料在不存在外加氢的条件下，在一个裂化区被裂化，并且包括催化剂颗粒的所有颗粒不断在烃类裂化区和一个催化剂再生区循环。其中，所有颗粒中含有另外一种颗粒，该颗粒具有比催化剂颗粒较低的裂化烃油的活性，所述活性以新鲜颗粒为基准。该颗粒基本上由氧化钛和一种非氧化钛的无机氧化物组成。所述非氧化钛的无机氧化物含有一种 Lewis 酸，该 Lewis 酸选自下列的元素及其化合物组成的一组：镍、铜、锌、银、镉、铟、锡、汞、铊、铅、铋、硼、铝(非氧化铝)和锆，所述 Lewis 酸负载在氧化铝上。由于使用这种含氧化钛的助剂，裂化产物 FCC 汽油中硫含量得到降低。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种新的具有较高重油裂化能力和脱硫能力的烃油裂化方法。

本发明的发明人发现，如果在裂化催化剂中引入金属组分并与含还原气体的气氛接触，不仅可以提高裂化催化剂的脱硫性能，而且，意外地，可以显著提高裂化催化剂的裂化活性，采用这样的催化剂的烃油裂化方法不仅脱硫能力得到提高，而且，烃油转化率也得到显著提高。

本发明提供的方法包括在裂化条件下，将烃油与一种与含还原气体的气氛接触后的催化剂接触，分离裂化产物和催化剂，将催化剂再生，将再生后的催化剂与所述含还原气体的气氛接触，其中，所述烃油为含硫或不含硫的烃油，所述催化剂是一种含金属组分的裂化催化剂或者该含金属组分的裂化催化剂与不含金属组分的裂化催化剂的催化剂混合物，所述金属组分以最高氧化价态或还原价态存在，以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高

氧化态的金属组分的氧化物计，金属组分的含量为0.1-30重量%，所述金属组分选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属、稀土金属中的一种或几种；所述催化剂与含还原气体的气氛接触的温度为100-900℃，接触的时间至少为1秒，含还原气体的气氛的用量为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟不小于0.03立方米还原气体，催化剂与所述含还原气体的气氛接触的压力为0.1-0.5兆帕。

与现有技术相比，本发明提供的方法具有较高的脱硫能力，而且出人意料地，还具有更高的重油裂化能力。

例如，采用本发明提供的方法，在小型提升管反应器中，用MOY沸石含量为30重量%，氧化铝的含量为34重量%，高岭土的含量为35重量%，以 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 计，钴含量为1重量%的所述含金属组分的裂化催化剂催化裂化硫含量为2.0重量%，馏程为329-550℃的减压瓦斯油，裂化产物中汽油和柴油的含量高达73.04-75.17重量%，重油含量只有4.53-4.96重量%，汽油产物中的硫含量只有270-340毫克/升。而采用同样的方法，在相近的条件下，对同样的原料油进行催化裂化，只是没有还原过程，裂化产物中汽油和柴油的含量只有69.41-70.14重量%，重油含量高达6.04-6.37重量%，汽油产物中的硫含量高达1100-1140毫克/升。

又例如，采用本发明提供的方法，在小型提升管反应器中，分别用本发明所述含金属组分的裂化催化剂（MOY沸石含量为30重量%，氧化铝的含量为34重量%，高岭土的含量为35重量%，以 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 计，钴含量为1重量%）含量为20重量%，工业牌号为MLC-500的催化裂化催化剂含量为80重量%的催化剂混合物催化裂化常压渣油含量为20重量%和减压瓦斯油含量为80重量%的混合油，裂化产物中汽油和柴油的含量高达71.18重量%，重油含量只有6.22重量%，汽油产物中的硫含量只有300毫克/升。而采用同样的方法对同样的原料油进行催化裂化，只是没有还原过程，裂化产物中汽油和柴油的含量只有66.8重量%，重油含量高达7.96重量%，汽油产物中的硫

含量高达 900 毫克/升。

## 附图说明

附图 1 和附图 2 是本发明提供的方法的流程示意图。

## 具体实施方式

### 一、还原过程

按照本发明提供的方法，根据裂化反应器的种类不同，所述催化剂与含还原气体的气氛的接触可以在原位或将催化剂循环至一个还原反应器中进行。当所述裂化反应器为固定床、流化床反应器或移动床反应器时，不循环催化剂，催化剂直接在床层内再生后，再通入所述含还原气体的气氛，与含还原气体的气氛接触。而当裂化反应器为提升管反应器时，则将催化剂循环至一个再生器再生，将再生后的催化剂循环至一个还原反应器中，所述催化剂与含还原气体的气氛的接触在还原反应器内进行。

进入还原反应器的催化剂可以是直接来自再生器的再生后的催化剂，也可以是来自再生器的再生后的催化剂经过降温或升温后的再生后的催化剂。与含还原气体的气氛接触后的催化剂可以直接进入相应的提升管反应器，也可以经过降温或升温再进入相应的提升管反应器。对再生后的催化剂和与含还原气体的气氛接触后的催化剂的升温 and 降温可以采用现有的各种换热设备，如管壳式换热器、板式换热器、浮动盘管换热器和 / 或热风加热炉来达到，这些换热设备为本领域技术人员所公知。

所述在还原反应器中，催化剂与含还原气体的气氛接触的温度可以是 100-900℃，优选为 400-700℃，接触的时间至少为 1 秒，优选为 10 秒至 1 小时，更优选为 1 分钟至 40 分钟。含还原气体的气氛的用量为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟不小于 0.03 立方米还原气体，优选每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟 0.05-15 立方米还原气体，更优选为每吨含金属组分的裂化催化剂每分钟 1-8 立方米还原气体。催化剂与含还原气体的气氛接触的压力为 0.1-0.5 兆帕，优选为 0.1-0.3 兆帕。所述含还原气体的气氛指纯的还原

气体或含有还原气体和惰性气体的气氛。

所述纯的还原气体的例子包括氢气、一氧化碳及含有 1-5 个碳原子的烃类中的一种或几种，优选包括氢气、一氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷及其各种异构体中的一种或几种。

所述惰性气体指不与所述组合物或金属化合物发生化学作用的气体，如元素周期表零族气体、氮气、二氧化碳中的一种或几种。

所述含有还原气体和惰性气体的气氛的例子包括氢气、一氧化碳、含有 1-5 个碳原子的烃类中的一种或几种与惰性气体中的一种或几种的混合物或炼油厂中的干气（如催化裂化尾气，催化重整尾气，加氢裂化尾气和/或延迟焦化尾气等）。

所述含还原气体的气氛中，还原气体的含量没有特别限制。优选情况下，所述含还原气体的气氛中，还原气体含量至少为 10 体积%，更优选为 50 体积%。

## 二、裂化反应-再生过程

按照本发明提供的方法，所述裂化反应器可以是任何裂化反应器，如固定床反应器，流化床反应器，移动床反应器或提升管反应器，优选为提升管反应器，如普通的提升管反应器，具有多个反应区的提升管反应器，如 CN1078094C 公开的用于流化催化裂化的提升管反应器。其中，普通的提升管反应器，可以是各种普通的提升管反应器，如等直径提升管反应器或等线速提升管反应器。

所述裂化条件为常规的催化裂化条件。一般来说，该裂化条件包括反应温度为 350-700℃，优选为 400-650℃，反应压力为 0.1-0.8 兆帕，优选为 0.1-0.5 兆帕，剂油重量比为 1-30，优选为 2-15。

对于固定床、流化床和移动床反应器来说，该裂化条件包括反应温度为 350-700℃，优选为 400-650℃，反应压力为 0.1-0.8 兆帕，优选为 0.1-0.5 兆帕，重时空速为 1-40 小时<sup>-1</sup>，优选为 2-30 小时<sup>-1</sup>，剂油重量比为 1-30，优

选为 2-15。对于提升管反应器来说，该裂化条件包括提升管反应器反应区的温度为 350-700℃，优选为 450-600℃，提升管反应器出口温度为 350-560℃，优选为 450-550℃，反应压力为 0.1-0.5 兆帕，优选为 0.1-0.3 兆帕，接触时间为 1-10 秒，优选为 1-6 秒，剂油重量比为 3-15，优选为 4-10。

再生催化剂的方法为本领域技术人员所公知，其目的是脱除催化剂中的积炭。这一目的通常通过在 600-770℃，优选 650-730℃下，将催化剂与一种含氧的气体接触来达到。所述含氧的气体指任何能使催化剂中的焦炭燃烧而使焦炭除去的含氧气体，通常为空气。

根据裂化反应器的种类不同，所述催化剂的再生可以在原位或将催化剂循环至一个再生器中进行。当所述裂化反应器为固定床、流化床反应器或移动床反应器时，不循环催化剂，直接在床层内再生。而当裂化反应器为提升管反应器时，则将催化剂循环至一个再生器再生。

当裂化反应器为提升管反应器时，本发明提供的方法可以直接利用现有的反应-再生系统来完成，只是在现有的反应-再生系统中增加一个还原器。所述的现有反应-再生系统的各种方式为本领域技术人员所公知，如所述的现有反应-再生系统可以是按照沉降器与再生器的排列不同而分的同高并列式、高低并列式或同轴式反应-再生系统。其中，提升管反应器可以从沉降器、汽提段中心深入到沉降器中，也可以是外设提升管反应器。其中所述的提升管反应器包括任何形式的提升管反应器进料喷嘴、混合温度控制技术、反应终止设施等。《渣油加工工艺》，282-338 页（李春年编著，中国石化出版社 2002 年出版）对现有的催化裂化反应-再生系统进行了综述，如 ROCC-V 工艺装置，全大庆减压渣油催化裂化（VR-RFCC）工艺装置，两段再生的美国道达尔（Total）公司的渣油流化催化裂化 RFCC 装置，阿希兰（Ashland）公司与 UOP 联合开发的采用两段再生的常压重油转化 RCC 工艺装置、UOP 的烧焦罐式高效再生的 FCC 工艺装置、埃克森（Exxon）公司的灵活裂化（Flexicracking IIIR）工艺涉及的提升管反应器与床层反应器相结合的灵活型提升管反应器催化裂化装置、凯洛格（Kellogg）公司的重油裂化

(HOC) 工艺涉及的一段逆流式再生装置和超正流型 FCC 工艺装置。所述反应-再生系统并不局限于上述的举例。

所述的再生器可以是单段再生或两段再生。所述的单段再生可以是湍流床单段再生或快速床单段再生。所述的两段再生可以是湍流床两段再生、烧焦罐与常规湍流床联合组成的两段再生、快速床两段再生或管式再生。所述的湍流床两段再生可以是双器逆流两段再生、双器错流两段再生。所述的烧焦罐与常规湍流床联合组成的两段再生可以是前置烧焦罐两段再生、后置烧焦罐两段再生。所述的再生器可以根据需要带有内取热器或外取热器。所述的内取热器可以是水平布置或垂直布置的床层冷却盘管。所述的外取热器可以是上流式、下流式、返混式或气控式外取热器。《渣油加工工艺》，282-338 页（李春年编著，中国石化出版社 2002 年出版）对再生器也进行了总结。

按照本发明一个优选的实施方案，本发明提供的方法包括在一个提升管反应器内，在裂化条件下，将烃油与一种催化剂接触，分离裂化产物和催化剂，将催化剂循环至再生器再生，再生后的催化剂循环至一个还原反应器，在还原反应器内，再生后的催化剂与一种含还原气体的气氛接触，将与含还原气体的气氛接触后的催化剂循环回提升管反应器。

按照本发明一个更为具体的实施方案，本发明提供的方法可以按照图 1 所示的流程来完成。

来自还原反应器 3 的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线 6 进入或不进入换热器 7 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 8 进入提升管反应器 9 的预提升段，所述催化剂在来自管线 10 的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器 9 的反应区。同时，来自管线 11 的预热后的烃油与来自管线 12 的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器 9 的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应。反应物流继续上行通过出口区 13，经过水平管 14，进入分离系统的沉降器 15。沉降器 15 中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂



进入分离系统的汽提器 16。在汽提器 16 中，待生催化剂与来自管线 17 的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线 18 排出，继续在分离系统分离出各种馏份。汽提后的待生催化剂经待生斜管 19 进入再生器 20，在再生器 20 中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线 21 的含氧的气氛接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线 22 排出。再生后的催化剂经管线 23 进入或不进入换热器 24 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 25 进入还原反应器 3，在还原反应器 3 中，在还原条件下，再生后的催化剂或再生后的催化剂和经管线 2 来自储罐 1 的新鲜催化剂的混合物与来自管线 4 的含还原气体的气氛接触，废气经管线 5 排出。

按照本发明另外一个更为具体的实施方案，本发明提供的方法可以按照图 2 所示的流程来完成。

来自还原反应器 3 的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线 6 进入或不进入换热器 7 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 8 进入提升管反应器 9 的预提升段，所述催化剂在来自管线 10 的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器 9 的反应区。同时，来自管线 11 的预热后的烃油与来自管线 12 的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器 9 的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应。反应物流继续上行通过出口区 13，经过水平管 14，进入分离系统的沉降器 15。沉降器 15 中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器 16。在汽提器 16 中，待生催化剂与来自管线 17 的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线 18 排出，继续在分离系统分离出各种馏份。汽提后的待生催化剂经待生斜管 19 进入再生器 20，在再生器 20 中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线 21 的含氧的气氛接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线 22 排出。再生后的催化剂经管线 23 进入或不进入换热器 24 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 25 进入气体置换罐 26，在气体置换罐 26 中，用来自管线 27 的惰性气体置换出再生后的催化剂或再生后的催化剂和经管线 2 来

自储罐 1 的新鲜催化剂的混合物携带的含氧气体，废气经管线 28 排出，经气体置换的催化剂经管线 29 进入还原反应器 3，在还原反应器 3 中，在还原条件下，经气体置换的催化剂与来自管线 4 的含还原气体的气氛接触，废气经管线 5 排出。

其中，当从还原器 3 和再生器 20 出来的催化剂的温度达到反应区 9 或还原器 3 所需的反应温度要求时，与含还原气体的气氛接触后的催化剂和再生后的催化剂可以不经换热器 7 或换热器 24。

为了抑制提升管反应器出口处的过裂化和热裂化反应，可以采取气-固快速分离或在出口区 13 与提升管反应器 9 的反应区的结合处经管线 30 注入冷激剂，使提升管反应器出口区的温度降低。采用这种方法可以改善产品分布，提高汽油和柴油的含量。所述冷激剂的种类为本领域技术人员所公知。所述冷激剂可以选自粗汽油、汽油、柴油、分馏塔循环油、水中的一种或几种。气-固快速分离的方法参见 EP163978、EP139392、EP564678、US5104517、US5308474。加入冷激剂的方法参见 US5089235、EP593823。

雾化水蒸汽的作用是使烃油雾化效果更好，使烃油和催化剂混合更加均匀。用做预提升介质的水蒸汽的作用是使催化剂加速，在预提升段形成密度均匀的催化剂活塞流。所述雾化水蒸汽和预提升水蒸汽的用量为本领域技术人员所公知，一般来说，雾化水蒸汽与预提升水蒸汽的总量占烃油的 1-30 重量%，优选 2-15 重量%。

汽提水蒸汽的作用是将催化剂颗粒之间和颗粒孔隙内充满的油气置换出来，提高油品产率。用于汽提的水蒸汽的用量为本领域技术人员所公知。一般来说，用于汽提的水蒸汽的用量占催化剂循环量的 0.1-0.8 重量%，优选 0.2-0.4 重量%。

其中，预提升水蒸汽可以用其它预提升介质，如炼油厂干气、轻质烷烃、轻质烯烃或炼油厂干气与水蒸汽的混合气代替。

所述惰性气体包括任何不与催化剂作用的气体或气体混合物，如氮气、

二氧化碳、元素周期表中的零族气体中的一种或几种。所述惰性气体的通过量为每吨催化剂每分钟0.01-30立方米，优选为1-15立方米。

由于催化剂在经过一段时间循环后，会有少量催化剂损失，因此，储罐1的作用是用来定期或不定期补充反应所消耗的催化剂，储罐1中的催化剂所含的金属组分可以是还原态，也可以是氧化态。

### 三、催化剂

#### 1、催化剂和催化剂混合物

按照本发明提供的方法，所述催化剂是一种含金属组分的裂化催化剂，或者是含有不含金属组分的裂化催化剂和含金属组分的裂化催化剂的催化剂混合物。所述金属组分以最高氧化态或还原价态存在，以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高氧化态的金属组分的氧化物计，金属组分的含量为0.1-30重量%，所述金属组分选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属、稀土金属中的一种或几种。以所述催化剂混合物为基准，含金属组分的裂化催化剂的含量至少为0.1重量%，优选为至少1重量%，更优选为至少3重量%，最好是至少10重量%。

#### 2、含金属组分的裂化催化剂

##### (1) 以最高氧化态存在的含金属组分的裂化催化剂

所述含金属组分的裂化催化剂包括现有的含金属组分的裂化催化剂中的一种或几种。如含有所述金属组分、分子筛、耐热无机氧化物基质，含或不含粘土、含或不含磷的，所述金属以最高氧化态存在的裂化催化剂。以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，以最高氧化态金属的氧化物计，所述金属组分的含量为0.1-30重量%，优选为0.5-20重量%。所述含金属组分的裂化催化剂中其它组分的含量为该类催化剂常规的含量，为本领域技术人员所公知。如以所述含金属组分的裂化催化剂为基准，所述分子筛的含量为1-90重量%，耐热无机氧化物的含量为2-80重量%，粘土的含量为0-80重量%，以五氧化二磷计，磷的含量为0-15重量%。优选情况下，所述分子筛的含量为



石, 如具有 MFI 结构的沸石(如 ZSM-5 沸石), 含磷和/或稀土的具有 MFI 结构的沸石(如含磷和/或稀土 ZSM-5 沸石, CN1194181A 公开的含磷的具有 MFI 结构的沸石)、ZSM-22 沸石、ZSM-23 沸石、ZSM-35 沸石、ZSM-50 沸石、ZSM-57 沸石、MCM-22 沸石、MCM-49 沸石、MCM-56 沸石中的一种或几种。

所述非沸石分子筛指沸石中的铝和 / 或硅部分或全部被其它元素如磷、钛、镓、锗中的一种或几种取代的分子筛。这些分子筛的实例包括具有不同硅铝比的硅酸盐(如金属硅酸盐 metasilicate、钛硅酸盐 titanasilicate)、金属铝酸盐 metalloaluminates(如锗铝酸盐 Germanialuminates)、金属磷酸盐 metallophosphates、铝磷酸盐 aluminophosphates、金属铝磷酸盐 metalloaluminophosphates、金属结合的硅铝磷酸盐 metal integrated silicoaluminophosphates(MeAPSO 和 ELAPSO)、硅铝酸盐 silicoaluminophosphates(SAPO)、镓锗酸盐(gallogermanates)中的一种或几种。特别是 SAPO-17 分子筛、SAPO-34 分子筛和 SAPO-37 分子筛中的一种或几种。

优选情况下, 所述分子筛选自 Y 型沸石、含磷和/或稀土的 Y 型沸石、超稳 Y 沸石、含磷和/或稀土的超稳 Y 沸石、Beta 沸石、具有 MFI 结构的沸石、含磷和/或稀土的具有 MFI 结构的沸石中的一种或几种。

所述耐热无机氧化物选自用作裂化催化剂基质和粘结剂组分的耐热无机氧化物中的一种或几种, 如氧化铝、氧化硅、无定型硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼、碱土金属氧化物中的一种或几种。优选氧化铝、氧化硅、无定型硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化钙中的一种或几种。这些耐热无机氧化物为本领域技术人员所公知。

所述粘土选自用作裂化催化剂活性组分的粘土中的一种或几种, 如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或几种。更优选的粘土为高岭土。这些粘土为本领域技术人员所公知。

下面以非穷举的方式列出了一些现有的含金属组分的裂化催化剂的例

子：

A、工业牌号为 HGY-2000R 的含稀土 Y 型沸石和超稳 Y 型沸石、高岭土、氧化铝的催化剂；

B、工业牌号为 MLC-500 的含稀土 Y 型沸石和超稳 Y 型沸石、高岭土、氧化铝的催化剂；

C、US5, 376, 608 公开的具有脱硫作用的裂化催化剂组合物；

D、CN1281887A 公开的脱硫催化剂；

E、CN1261618A 公开的产物脱硫催化剂。

(2) 所述金属组分以还原态存在的含金属组分的裂化催化剂

所述含金属组分的裂化催化剂还包括其中的金属组分为还原态的裂化催化剂，该催化剂在本申请人申请号为03137906.0的中国专利申请中做了详细描述。该催化剂含有分子筛、耐热无机氧化物、粘土和一种金属组分，其中，以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，分子筛的含量为1-90重量%，耐热无机氧化物的含量为2-80重量%，粘土的含量为2-80重量%，以所述最高氧化态的金属氧化物计，金属组分的含量为0.1-30重量%，所述金属组分基本上以还原价态存在，它选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属中的一种或几种。

所述还原价态指所述金属的平均价态为零价或高于零价并低于其最高氧化态。优选情况下，所述金属的平均价态与其最高氧化态的比值为0-0.95，更优选情况下，该比值为0.1-0.7。

这里所述金属的最高氧化态是指经充分氧化后，能稳定存在的金属氧化物中所述金属的最高氧化态。例如，元素周期表IIIA族非铝金属的最高氧化态一般为+3价(如镓)；IVA族金属的最高氧化态一般为+4价；VA族金属的最高氧化态一般为+5价；IB族金属的最高氧化态一般为+2价(如铜)或+1价(如银)；IIB族金属的最高氧化态一般为+2价；VB族金属的最高氧化态一般为+5

价；VIB族金属的最高氧化态一般为+6价；VIIB族金属的最高氧化态一般为+4价（如锰）或+7价（如铈）；VIII族非贵金属的最高氧化态一般为+3价（如铁或钴）或+2价（如镍）。

测定所述金属平均价态的方法如下：

精确称取约0.4克催化剂，放入TPD/R/O分析测试仪的样品池中，通入氢气含量为5体积%的氢气与氮气的混合气，氢气的流量为20毫升/分钟，将样品池以10℃/分钟的速度，从室温升温至1000℃，对样品池中的催化剂进行程序升温还原，分别测定还原前和还原后催化剂上金属组分的TPR特征峰，根据以下公式计算金属的平均价态：

$$\beta_M = \beta_M - 2f(A_1 - A)/N$$

其中： $\beta_M$ 为催化剂中金属组分M的平均价态， $\beta_M$ 为催化剂中金属组分M的最高氧化态；A为金属组分M以还原价态存在的催化剂中金属M的TPR特征峰面积； $A_1$ 为金属组分M以最高氧化态存在的催化剂中金属M的TPR特征峰面积；N为催化剂中金属组分M的含量（单位为摩尔）；f为校正因子，其测定方法如下：精确称取约6.5毫克CuO放入上述TPD/R/O分析测试仪的样品池中，在上述条件下，测定CuO完全被还原的TPR特征峰面积 $K_2$ ，按还原反应的化学计量数计算耗氢量（摩尔） $K_1$ ，f即为耗氢量与TPR特征峰面积之比，即 $f = K_1 / K_2$ ，f的单位为摩尔/TPR特征峰面积。

由于每个金属的TPR特征峰的位置不同，因此，即使催化剂中含有2种以上金属组分，也可以测定出每个金属的TPR特征峰。

所述金属组分选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属中的一种或几种。所述IIIA族非铝金属包括镓、铟、铊。所述IVA族金属包括锗、锡、铅。所述VA族金属包括锑、铋。所述IB族金属包括铜、银。所述IIB族金属包括锌、镉。所述VB族金属包括钒、铌、钽。所述VIB族金属包括铬、钼、钨。所述VIIB族金属包括锰、铈、镱。所述VIII族非贵金属包括铁、钴、镍。所述金属组分优选为镓、锗、锡、锑、铋、铅、铜、银、锌、镉、

钒、钼、钨、锰、铁、钴、镍中的一种或几种，更优选为镓、锡、铜、银、锌、钒、钼、锰、铁、钴中的一种或几种。

所述金属组分可以同时存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土中，也可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意两种中，还可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意一种中。

该催化剂还可以含有稀土金属，所述稀土金属以金属和/或化合物的形式存在。所述稀土金属可以同时存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土中，也可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意两种中，还可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意一种中。所述稀土金属选自镧系和铈系稀土金属中的一种或几种，优选为镧、铈、镨、钕、钐、钷、铈、钇、钪、镱、镱、铪、铒、铈、镱、镱、镱中的一种或几种，更优选为镧、铈、富镧混合稀土金属或富铈混合稀土金属。以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述稀土金属组分的含量为 0-50 重量%，优选为 0-15 重量%。

该催化剂还可以含有磷组分，所述磷组分以磷的化合物，如磷的氧化物和/或磷酸盐的形式存在。所述磷组分可以同时存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土中，也可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意两种中，还可以存在于分子筛、耐热无机氧化物和粘土的任意一种中。以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，以五氧化二磷计，所述磷组分的含量为 0-15 重量%，优选 0-8 重量%。

其中所述分子筛的种类、耐热无机氧化物的种类和粘土的种类可选择的范围与所述“金属组分以氧化态存在的催化剂”部分中所述范围相同。

该催化剂的制备方法包括将含有金属组分化合物、分子筛、耐热无机氧化物和粘土的组合物与含还原气体的气氛接触，所述接触的温度和接触的时间足以使所述金属组分的平均价态低于其最高氧化态，所述金属组分选自元素周期表IIIA族非铝金属、IVA族金属、VA族金属、IB族金属、IIB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、VIII族非贵金属中的一种或几种，组合物中



各组分的含量使最终催化剂中含有，以所述含金属组分的裂化催化剂的总量为基准，1-90重量%的分子筛，2-80重量%的耐热无机氧化物，2-80重量%的粘土和以最高氧化态金属的氧化物计，0.1-30重量%的金属组分。

其中，所述含还原气体的气氛指纯的还原气体或含有还原气体和惰性气体的气氛。

所述纯的还原气体的例子包括氢气、一氧化碳及含有1-5个碳原子的烃类中的一种或几种，优选包括氢气、一氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷及其各种异构体中的一种或几种。

所述惰性气体指不与所述组合物或金属化合物发生化学作用的气体，如元素周期表零族气体、氮气、二氧化碳中的一种或几种。

所述含有还原气体和惰性气体的气氛的例子包括氢气、一氧化碳、含有1-5个碳原子的烃类中的一种或几种与惰性气体中的一种或几种的混合物或炼油厂中的干气（如催化裂化尾气，催化重整尾气，加氢裂化尾气或延迟焦化尾气等）。

所述含还原气体的气氛中，还原气体的浓度没有特别限制。优选情况下，所述含还原气体的气氛中，还原气体含量至少为10体积%，更优选为50体积%。

所述接触的温度和接触的时间足以使所述金属组分的平均价态与其最高价态的比值降低至0-0.95，优选为0.1-0.7。一般来说，所述接触的温度可以是100-900℃，优选为400-700℃，接触的时间为0.1秒至10小时，优选为1秒-5小时。所述接触可以是静态接触，即在一个密闭的容器中，将含有还原气体的气氛与所述组合物接触。所述接触也可以是动态接触，即将所述含有还原气体的气氛通过所述组合物的床层。所述接触的压力没有限制，既可以在常压下进行，也可以在高于或低于常压下进行。含有还原气体的气氛的用量为每克催化剂每小时不小于5毫升还原气体，优选每克催化剂每小时不小于10毫升还原气体，更优选为每克催化剂每小时100-2000毫升还原气体。

组合物中各组分的含量优选使最终催化剂中含有，以催化剂总量计，10-60 重量%的分子筛，10-50 重量%的耐热无机氧化物，20-60 重量%的粘土和以最高氧化态金属的氧化物计，0.5-20 重量%的金属组分。

所述含有金属组分化合物、分子筛、耐热无机氧化物和粘土的组合物可以是现有的含有金属组分的裂化催化剂，也可以是在不含金属组分的裂化催化剂中引入金属组分化合物后得到的组合物。

现有的含有金属组分的裂化催化剂的制备方法为本领域技术人员所公知，在这里不再赘述。

在不含金属组分的裂化催化剂中引入金属组分化合物的方法也为常规的方法。例如，可以采用下列方法在不含金属组分的裂化催化剂中引入金属组分，制备所述含有金属组分化合物、分子筛、耐热无机氧化物和粘土的组合物。

#### 方法之一

(1) a. 用含所述金属组分化合物的溶液浸渍分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土，然后干燥或不干燥； b. 或者将含所述金属组分化合物的溶液与分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土混合，然后干燥或不干燥； c. 或者将所述金属组分化合物与分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土进行物理混合； d. 或者将含所述金属组分化合物的溶液与分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土混合，加入所述金属组分化合物的沉淀剂，将所述金属组分沉积到分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土中，干燥或不干燥； e. 或者将含所述金属组分化合物的溶液与分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土混合，将得到的浆液制备成胶体； f. 或者将不溶于水的所述金属组分化合物与分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土及去离子水混合，将得到的浆液制备成胶体，干燥或不干燥；

(2)将引入所述金属组分化合物的分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土，或所述混合物，或胶体与去离子水及不含金属组分化合物的分子筛、耐热无机氧化物、耐热无机氧化物的前身物和/或粘土打浆，制备成固含量为10-60重量%，优选为20-50重量%的浆液，干燥得到的浆液，焙烧或不焙烧。

### 方法之二

将分子筛、耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物、粘土及去离子水打浆，制备成固含量为10-60重量%，优选为20-50重量%的浆液，干燥得到的浆液，焙烧或不焙烧，然后，用含所述金属组分化合物的溶液浸渍干燥后的固体，或者将所述金属组分化合物的溶液与干燥后的固体混合，然后干燥，焙烧或不焙烧。

### 方法之三

将分子筛、耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物、粘土、去离子水和所述金属组分化合物打浆，制备成固含量为10-50重量%，优选为20-50重量%的浆液，干燥得到的浆液，焙烧或不焙烧。

如果催化剂中还含有稀土金属组分和/或磷组分，可以采用上面的方法单独或与引入上述金属组分的同时引入稀土金属组分和/或磷组分，只是用稀土金属化合物和/或磷化合物代替上述金属组分的化合物即可。所述稀土金属组分和/或磷组分还可以是市售分子筛本身所带有的（如含稀土和/或磷的Y型沸石或超稳Y沸石）。

其中，所述引入金属组分化合物后的干燥和浆液的干燥方法和条件为本领域技术人员所公知，例如，干燥的方法可以是晾干、烘干、鼓风干燥、喷雾干燥。浆液的干燥方法优选喷雾干燥的方法。干燥的温度可以是室温至400℃，优选为100-350℃。所述浆液干燥后的焙烧和浸渍金属化合物后的焙烧条件也为本领域技术人员所公知，一般来说，所述浆液干燥后的焙烧和浸渍金属化合物后的焙烧温度均为400-700℃，优选为400-650℃，焙烧时间至少为

0.5 小时，优选为 0.5-100 小时，更优选为 0.5-10 小时。

所述耐热无机氧化物的前身物指在所述裂化催化剂制备过程中，能形成所述耐热无机氧化物的物质中的一种或几种。如氧化铝的前身物可选自水合氧化铝（如拟薄水铝石）和/或铝溶胶。氧化硅的前身物可选自硅溶胶，硅凝胶和水玻璃中的一种或几种。无定形硅铝的前身物可选自硅铝溶胶，硅溶胶和铝溶胶的混合物，硅铝凝胶中的一种或几种。其它耐热无机氧化物的前身物可选自其氢氧化物，如锆、钛、碱土金属的氢氧化物、硼酸。

所述金属组分化合物可以是所述金属的可溶于水的化合物，也可以是难溶于水和/或不溶于水的化合物，如元素周期表 IIIA 族非铝金属、IVA 族金属、VA 族金属、IB 族金属、IIB 族金属、VB 族金属、VIB 族金属、VII B 族金属、VIII 族非贵金属的硝酸盐、氯化物、氢氧化物、氧化物中的一种或几种，特别是镓、锡、铜、银、锌、钒、钼、锰、铁、钴的硝酸盐、氯化物、氢氧化物、氧化物中的一种或几种。

所述稀土金属化合物可以是稀土金属的可溶于水的化合物，也可以是难溶于水和/或不溶于水的化合物，如稀土金属的氯化物、硝酸盐、氢氧化物、氧化物中的一种或几种。

所述磷化合物可以是所述磷的可溶于水的化合物，也可以是难溶于水和/或不溶于水的化合物，如磷酸、亚磷酸，铵的磷酸盐、碱金属的磷酸盐、磷的氧化物、磷酸铝中的一种或几种。

### 3、不含金属组分的裂化催化剂

所述不含金属组分的裂化催化剂可以是任何不含金属的烃类裂化催化剂，该裂化催化剂为本领域技术人员所公知。如含有分子筛、耐热无机氧化物、含或不含粘土、含或不含磷的烃类裂化催化剂。其中，各组分的含量范围也为本领域技术人员所公知。如工业牌号为 ZCM-7 的含超稳 Y 型沸石、高岭土、氧化铝的催化剂。

### 4、催化剂与助剂的混合物

本发明提供的方法所述催化剂混合物还可以含有各种裂化助剂中的一种或几种。所述裂化助剂可以是助燃剂、硫转移催化剂、辛烷值助剂中的一种或几种。这些助剂在以前发表的各种专利和非专利文献中均有记载。如 CN 1034222C、CN 1072109A、CN 1089362C 所公开的助燃剂，CN 1286134A、CN 1295877A、CN 1334316A 所公开的硫转移催化剂，CN 1020280C、CN 1031409C 所公开的辛烷值助剂等。

#### 四、本发明的适用范围

本发明提供的方法适用于对任何烃油进行催化裂化，以提高重油的转化能力，所述烃油中可以含有也可以不含有镍、钒、铁等金属杂质。本发明提供的方法特别适合用于对金属杂质含量小于 50ppm 的含硫或不含硫烃油进行催化裂化。本发明提供的方法尤其适合用于对金属杂质含量小于 50ppm 的含硫烃油进行催化裂化，在提高重油转化能力的同时提高汽油馏份硫的脱除能力。

所述烃油可以是原油及其各种馏份，特别是原油及沸程大于 330℃ 的石油馏份。如含硫或不含硫的常压渣油、减压渣油、减压瓦斯油，常压瓦斯油，直馏瓦斯油，丙烷轻/重脱沥青油和焦化瓦斯油以及经过加氢处理的常压渣油、减压渣油、减压瓦斯油、常压瓦斯油中的一种或几种。

下面以所述反应器为普通提升管反应器为例，对本发明做详细说明。使用其它反应器也具有类似的效果，因此，不能理解为本发明所述方法中的反应器只是提升管反应器。

实例中除非特别说明，所用换热器均为管壳式换热器，所用再生器均为前置烧焦罐两段再生器；用于汽提的水蒸汽的用量占催化剂循环量的约 0.4 重量%；用于置换气的惰性气体的通过量为每吨催化剂每分钟约为 8 立方米；所用高岭土为苏州高岭土公司出品，其固含量为 76 重量%；所用拟薄水铝石为山东淄博 501 厂出品，其固含量为 62 重量%；所用铝溶胶为齐鲁催化剂厂出品，其  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 21 重量%；所用硅溶胶为齐鲁催化剂厂出品，其  $\text{SiO}_2$  含量为 27 重量%；金属组分的化合物均为化学纯。

### 实施例1

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

将高岭土、拟薄水铝石、浓度 30 重量%的硝酸钴水溶液混合，加入去离子水，混合均匀，在快速搅拌下缓慢加入浓度为 36.5 体积%的盐酸，调节浆液的 pH 值至 2.0，加入含磷和稀土的 HY 沸石（工业牌号为 MOY，晶胞常数为 24.59 埃， $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1.5 重量%，以五氧化二磷计，磷含量为 1.2 重量%，稀土氧化物含量为 8.5 重量%，其中，氧化镧含量为 4.5 重量%，氧化铈含量为 1.1 重量%，其它稀土氧化物含量为 2.9 重量%，齐鲁催化剂厂出品），混合均匀。去离子水的用量使得到的浆液的固含量为 25 重量%。高岭土、拟薄水铝石、MOY 沸石和硝酸钴水溶液的用量使高岭土干基重量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MOY 沸石干基重量和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的重量的比值为 35.0:34.0:30.0:1.0。

将得到的浆液在 150℃ 的温度下喷雾干燥，在 550℃ 下焙烧 1 小时。将得到的催化剂装入固定床还原反应器中，在 400℃ 温度下，通入氢气，氢气的通入量为每克催化剂每分钟 5 毫升，使氢气与所述固体接触 0.5 小时，将反应器的温度降至室温，卸下还原后的固体，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C1。催化剂 C1 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 1 中。表 1 中催化剂组成由计算得到，金属组分的含量以所述金属组分最高氧化态的氧化物计。

### 实施例2

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是，所述固体与氢气接触的温度为 500℃，接触时间为 3 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C2。催化剂 C2 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 1 中。

### 实施例3

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 10 重量%的六水硝酸钴水溶液浸渍高岭土，六水硝酸钴水溶液和高岭土（干基）的重量比为 1: 0.822，120℃烘干，600℃焙烧 1 小时，得到含  $\text{Co}_2\text{O}_3$  2.78 重量%的高岭土。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是用含  $\text{Co}_2\text{O}_3$  2.78 重量%的高岭土代替实例 1 所述高岭土，不加硝酸钴水溶液，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C3。催化剂 C3 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 1 中。

#### 实例 4

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是，没有在固定床反应器中将固体与氢气接触的过程，得到催化剂 C4。C4 的组成列于表 1 中。

#### 实例 5

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

按实例 3 的方法制备催化剂，不同的是，没有在固定床反应器中将固体与氢气接触的过程，得到催化剂 C5。C5 的组成列于表 1 中。

表 1

实例编号	1	2	3	4	5
催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5
分子筛种类	MOY	MOY	MOY	MOY	MOY
分子筛含量, 重量%	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
耐热无机氧化物种类	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
耐热无机氧化物含量, 重量%	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
粘土种类	高岭土	高岭土	高岭土	高岭土	高岭土
粘土含量, 重量%	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
金属组分种类	Co	Co	Co	Co	Co
金属组分含量, 重量%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
金属组分平均价态	+1.5	0	+1.5	+3	+3
金属组分平均价态与其最高价态的比值	0.5	0	0.5	1	1
金属组分分布	均匀分布在催化剂中	均匀分布在催化剂中	均匀分布在粘土中	均匀分布在催化剂中	均匀分布在粘土中

### 实施例6

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

(1) 用浓度为 7.0 重量%的硝酸锌水溶液浸渍高岭土，硝酸锌水溶液和高岭土（干基）的重量比为 1: 0.940，120℃烘干，600℃焙烧 1 小时，得到含 ZnO 3.1 重量%的高岭土。

(2) 将 NaY 沸石（Na<sub>2</sub>O 含量 11 重量%，硅铝比为 5.6，长岭催化剂厂生产）与浓度为 0.15 摩尔/升的氯化铵水溶液混合，混合的比例为每升氯化铵水溶液 20 克 NaY 沸石，在 60℃下进行离子交换 1 小时，过滤后的滤饼在 550℃焙烧 2 小时。将其再按上述步骤交换和焙烧两次，得到氧化钠含量为 0.3 重量%的 HY 沸石。

(3) 按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是用（1）制备的含 ZnO 的高岭土代替实例 1 所述高岭土，不加硝酸钴，用（2）制备的 HY 沸石代替 MOY；所述含 ZnO 的高岭土、拟薄水铝石、HY 沸石的用量使高岭土干基重量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HY 沸石干基重量和 ZnO 的重量的比值为 25.0:19.2:55.0:0.8；还原的气氛为氢气含量 50 体积%和一氧化碳含量 50 体积%的氢气和一氧化碳的混合气，混合气的用量为每克催化剂每分钟 10 毫升，所述固体与混合气接触的温度为 800℃，接触时间为 3 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C6。催化剂 C6 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 2 中。

### 实施例7

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 10 重量%的硝酸铁水溶液浸渍高岭土，硝酸铁水溶液和高岭土（干基）的重量比为 1: 1.034，120℃烘干，600℃焙烧 2 小时，得到含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.1 重量%的高岭土。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是用上述含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高岭土代替实例 1 所述高岭土，不加硝酸钴，用实例 4 中（2）制备的 HY 沸石代替 MOY；所述



含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的高岭土、拟薄水铝石、HY 沸石的用量使高岭土干基重量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、HY 沸石干基重量和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的重量的比值为 25.0:19.2:55.0:0.8；还原的气氛为氢气含量 50 体积%和一氧化碳含量 50 体积%的氢气和一氧化碳的混合气，混合气的用量为每克催化剂每分钟 6 毫升，所述固体与混合气接触的温度为 600  $^{\circ}\text{C}$ ，接触时间为 0.5 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C7。催化剂 C7 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 2 中。

### 实施例8

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 20.0 重量%的硝酸铜水溶液浸渍高岭土和二氧化钛的混合物，硝酸铜水溶液、高岭土（干基）和二氧化钛的重量比为 1: 0.871: 0.0223，120 $^{\circ}\text{C}$  烘干，600 $^{\circ}\text{C}$  焙烧 2 小时，得到含 CuO 8.68 重量%的高岭土和二氧化钛的混合物。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是用上述含 CuO 的高岭土代替实例 1 所述高岭土，不加硝酸钴，用超稳 Y 沸石（工业牌号为 DASY，晶胞常数为 24.45 埃， $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1.0 重量%，齐鲁催化剂厂出品）代替 MOY；含 CuO 的高岭土、拟薄水铝石、DASY 沸石的用量使高岭土干基重量、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、DASY 沸石干基重量和 CuO 的重量的比值为 39.0:1.0:26.2:30:3.8；还原的气氛为氢气含量 50 体积%和一氧化碳含量 50 体积%的氢气和一氧化碳的混合气，混合气的用量为每克催化剂每分钟 5 毫升，所述固体与混合气接触的温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ，接触时间为 0.5 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C8。催化剂 C8 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 2 中。

### 实施例9

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 5.0 重量%的硝酸锰水溶液浸渍高岭土，硝酸锰水溶液和高岭土（干基）的重量比为 1: 0.898，120 $^{\circ}\text{C}$  烘干，550 $^{\circ}\text{C}$  焙烧 2 小时，得到含

MnO<sub>2</sub> 2.63 重量%的高岭土。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是用上述含 MnO<sub>2</sub> 的高岭土代替实例 1 所述高岭土，不加硝酸钴；用 DASY 沸石和含磷和稀土的具有 MFI 结构的沸石（工业牌号为 ZRP-1，以五氧化二磷计，磷含量为 2.0 重量%，稀土氧化物含量为 1.0 重量%，其中，氧化镧含量为 0.53 重量%，氧化铈含量为 0.13 重量%，其它稀土氧化物含量为 0.34 重量%，Na<sub>2</sub>O 含量小于 0.1 重量%，SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 60，齐鲁催化剂厂出品）代替 MOY；含 MnO<sub>2</sub> 的高岭土、拟薄水铝石、DASY 沸石和 ZRP-1 沸石的用量使高岭土干基重量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、DASY 沸石干基重量、ZRP-1 沸石干基重量和 MnO<sub>2</sub> 的重量的比值为 37.0:27.0:30.0: 5.0:1.0。还原的气氛为氢气含量 80 体积%和丙烷含量 20 体积%的氢气和丙烷的混合气，混合气的用量为每克催化剂每分钟 7.5 毫升，所述固体与混合气接触的温度为 500℃，接触时间为 1 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C9。催化剂 C9 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 2 中。

表 2

实例编号	6	7	8	9
催化剂编号	C6	C7	C8	C9
分子筛种类	HY	HY	DASY	DASY/ZRP-1
分子筛含量, 重量%	55.0	55.0	30.0	35.0
耐热无机氧化物种类	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
耐热无机氧化物含量, 重量%	19.2	19.2	27.2	27.0
粘土种类	高岭土	高岭土	高岭土	高岭土
粘土含量, 重量%	25.0	25.0	39.0	37.0
金属组分种类	Zn	Fe	Cu	Mn
金属组分含量, 重量%	0.8	0.8	3.8	1.0
金属组分平均价态	+1.4	+2.0	+0.6	+1.5
金属组分平均价态与其最高价态的比值	0.70	0.67	0.3	0.38
金属组分分布	均匀分布在粘土中	均匀分布在粘土中	分布在粘土和耐热无机氧化物中	均匀分布在粘土中

### 实施例10

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 5.0 重量%的钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液浸渍高岭土和硅藻土 (固含量为 85.0 重量%, 浙江省嵊州市华力硅藻土厂出品) 的混合物, 120℃烘干, 然后再用 12.03 公斤浓度为 2.0 重量%的硝酸银水溶液浸渍, 钼酸铵水溶液、高岭土 (干基)、硅藻土 (干基) 和硝酸银水溶液的重量比为 1: 0.932:0.155: 0.747, 120℃烘干, 600℃焙烧 2 小时, 得到含  $\text{MoO}_3$  3.58 重量%和  $\text{Ag}_2\text{O}$  0.90 重量%的高岭土和硅藻土的混合物。

按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是用上述含  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的高岭土和硅藻土代替实例 1 所述高岭土, 不加硝酸钴, 含  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的高岭土和硅藻土、拟薄水铝石、MOY 沸石的用量使高岭土和硅藻土干基重量、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MOY 沸石干基重量、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{O}$  的重量的比值为 32.0:21.5:45.0:1.2:0.3。还原的气氛为氢气含量 50 体积%的氮气与氢气的混合, 混合气的用量为每克催化剂每分钟 12.5 毫升, 所述固体与混合气接触的温度为 650℃, 接触时间为 1 小时, 得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C10。催化剂 C10 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 3 中。

### 实施例11

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

在搅拌下, 用浓度为 2.0 重量%的偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 水溶液浸渍高岭土和氧化镁的混合物, 偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 水溶液、高岭土 (干基) 和氧化镁的重量比为 1: 1.011: 0.027, 120℃烘干得到的浆液, 550℃焙烧 2 小时, 得到含  $\text{MgO}$  2.46 重量%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  1.48 重量%的高岭土。

按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是用上述含  $\text{MgO}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的高岭土代替实例 1 所述高岭土, 不加硝酸钴, 用 DASY 沸石 (规格同实例 6) 代替 MOY 沸石; 含  $\text{MgO}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的高岭土、拟薄水铝石、DASY 沸石的用量使高岭土的干基重量、氧化镁、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、DASY 沸石干基重量和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的重量的比值为 39.0:1.0:24.4:35.0:0.6; 所述固体与氢气接触的温度为 550℃, 接触时间为

1 小时，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C11。催化剂 C11 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 3 中。

### 实施例12

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

用浓度为 40 重量%的氯化镓水溶液浸渍高岭土和拟薄水铝石的混合物，氯化镓水溶液、高岭土（干基）和拟薄水铝石（干基）的重量比为 1:

1.095: 0.314, 120℃烘干，600℃焙烧 2 小时，得到含  $Ga_2O_3$  13.1 重量%的高岭土和氧化铝的混合物。

将含  $Ga_2O_3$  的高岭土和氧化铝的混合物、硅溶胶与去离子水混合均匀，再加入 DASY 沸石和 ZRP-1 沸石，混合均匀，去离子水的用量使得到的浆液的固含量为 25 重量%，含  $Ga_2O_3$  的高岭土和氧化铝的混合物、硅溶胶、超稳 Y 沸石和具有 MFI 结构的沸石的用量使高岭土干基重量、氧化铝、氧化硅、DASY 沸石干基重量 ZRP-1 沸石干基重量和  $Ga_2O_3$  的重量的比值为 35.0:10:13.2:30:5:6.8。

将得到的浆液在 150℃的温度下喷雾干燥，在 550℃下焙烧 2 小时。将得到的固体装入固定床还原反应器中，在 600℃温度下通入氢气，氢气的用量为每克催化剂每分钟 15 毫升，使氢气与所述固体接触 2 小时，使反应器的温度降至室温，卸下还原后的固体，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C12。催化剂 C12 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 3 中。

### 实施例13

本实施例说明本发明所述含金属组分的裂化催化剂及其制备方法。

将浓度为 6.0 重量%的氯化亚锡 ( $SnCl_2$ ) 水溶液、硅溶胶和高岭土混合均匀，氯化亚锡水溶液、硅溶胶（干基）和高岭土（干基）的重量比为 1:

0.191: 0.954, 120℃烘干，550℃焙烧 3 小时，得到含  $SnO_2$  4.0 重量%的高

岭土和氧化硅的混合物。

将含  $\text{SnO}_2$  的高岭土和氧化硅的混合物、铝溶胶与去离子水混合均匀，再加入 DASY 沸石和 ZRP-1 沸石，混合均匀，去离子水的用量使得到的浆液的固含量为 25 重量%，含  $\text{SnO}_2$  的高岭土和氧化硅的混合物、铝溶胶、DASY 沸石和 ZRP-1 沸石的用量使高岭土干基重量、氧化铝、氧化硅、DASY 沸石干基重量、ZRP-1 沸石干基重量和  $\text{SnO}_2$  的重量的比值为 40.0:20.0:8.0:25:5:2.0。将得到的浆液在  $150^\circ\text{C}$  的温度下喷雾干燥，在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时。

将得到的固体装入固定床还原反应器中，在  $650^\circ\text{C}$  温度下通入氢气，氢气的用量为每克催化剂每分钟 5 毫升，使氢气与所述固体接触 1 小时，使反应器的温度降至室温，卸下还原后的固体，得到本发明所述含金属组分的裂化催化剂 C13。催化剂 C13 的组成及金属组分的种类、分布、平均价态和平均价态与其最高价态的比值列于表 3 中。

表 3

实例编号	10	11	12	13
催化剂编号	C10	C11	C12	C13
分子筛种类	MOY	DASY	DASY/ZRP-1	DASY/ZRP-1
分子筛含量, 重量%	45.0	35.0	35.0	30.0
耐热无机氧化物种类	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
耐热无机氧化物含量, 重量%	21.5	25.4	23.2	28.0
粘土种类	高岭土/硅藻土	高岭土	高岭土	高岭土
粘土含量, 重量%	32.0	39.0	35.0	40.0
金属组分种类	Mo/Ag	V	Ga	Sn
金属组分含量, 重量%	1.2/0.3	0.6	6.8	2.0
金属组分平均价态	+3.0/0	+2.3	+1.5	+2.2
金属组分平均价态与其最高价态的比值	0.5/0	0.46	0.5	0.55
金属组分分布	均匀分布在粘土中	均匀分布在粘土和耐热无机氧化物中	分布在粘土和耐热无机氧化物中	分布在粘土和耐热无机氧化物中

实例 14-18

下面的实例说明本发明提供的方法。

按照图 1 所示流程，对表 4 所列 1# 原料油进行催化裂化。其中，裂化反

反应器 9 为小型提升管反应器，所用催化剂分别为催化剂 C1-C5。

来自还原反应器 3 的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线 6 进入或不进入换热器 7 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 8 进入提升管反应器 9 的预提升段，所述催化剂在来自管线 10 的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器 9 的反应区。同时，来自管线 11 的预热后的烃油与来自管线 12 的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器 9 的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应。反应物流继续上行通过出口区 13，经过水平管 14，进入分离系统的沉降器 15。沉降器 15 中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器 16。在汽提器 16 中，待生催化剂与来自管线 17 的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线 18 排出，继续在分离系统分离出各种馏份。汽提后的待生催化剂经待生斜管 19 进入再生器 20，在再生器 20 中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线 21 的过量空气接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线 22 排出。再生后的催化剂经管线 23 进入或不进入换热器 24 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 25 进入还原反应器 3，在还原反应器 3 中，在还原条件下，再生后的催化剂来自管线 4 的含还原气体的气氛接触，废气经管线 5 排出。操作条件列于表 5 中。汽油中的硫含量采用气相色谱-原子发射光谱法，在 HP6890GC-G2350A AED 气相色谱-原子发射光谱仪上测定。

#### 对比例 1-2 (DB1-DB2)

下面的对比例说明参比方法。

分别按实例 17 和 18 的方法用相同的催化剂对相同的原料油进行催化裂化，不同的是，进入还原器 3 的催化剂不与含还原气体的气氛接触，即不从管线 4 通入含还原气体的气氛，操作条件列于表 5 中，结果列于表 6 中。

表 4

原料油编号	1#	2#	3#
原料油名称	减压瓦斯油	常压渣油	减压瓦斯油
密度(20℃), 克/厘米 <sup>3</sup>	0.9154	0.8906	0.873
粘度, 毫米 <sup>2</sup> /秒			
50℃	34.14	-	-
100℃	6.96	24.84	8.04
沥青质, 重量%	0.0	0.8	0.0
康氏残炭, 重量%	0.18	4.3	0.15
S, 重量%	2.0	0.13	0.07
金属杂质含量, ppm	0.4	40	-
馏程, °C			
IBP	329	282	346
10%	378	370	411
50%	436	553	462
90%	501	-	523
95%	518	-	-
FBP	550	-	546

表 5

实例编号	14	15	16	17	18	DB1	DB2
催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C4	C5
提升管反应器 9 的反应区	温度, °C	510	510	505	510	510	510
	压力, 兆帕	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	接触时间, 秒	4	3.5	4	4	4	4
	剂油比	4.5	5	5.5	4.5	4.5	4.5
出口区 13 的温度, °C	495	490	495	495	495	495	495
再生器 20 中的温度, °C	690	700	690	700	700	700	700
还原反应器 3	温度, °C	500	530	500	550	550	-
	时间, 分钟	20	30	30	30	30	-
	压力, 兆帕	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	-
	含还原气体的气氛	氢气	氢气	氢气	氢气	氢气	-
	含还原气体的气氛用量, 立方米/吨/分钟	6.5	7.5	7	7	7	-
雾化水蒸汽与预提升水蒸汽的总量占烃油的百分数, 重量%	5	10	5	5	5	5	5
是否进入换热器 7 换热	否	否	否	是	是	是	是
是否进入换热器 24 换热	是	是	是	是	是	是	是

表 6

实例编号	14	15	16	17	18	DB1	DB2
催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C4	C5
产物组成, 重量%							
干气	3.62	3.43	3.73	3.98	4.03	4.19	4.25
液化气	12.43	12.92	12.62	13.09	13.42	13.29	13.06
汽油	49.42	49.33	49.34	48.32	48.16	46.35	46.10
柴油	25.75	25.74	25.31	25.39	24.88	23.79	23.31
重油	4.80	4.53	4.84	4.96	4.83	6.04	6.37
焦炭	3.98	4.05	4.16	4.26	4.68	6.34	6.91
汽油含硫量, 毫克/升	310	270	300	340	330	1100	1140

从表 6 的结果可以看出, 与参比方法相比, 采用本发明提供的方法, 汽油和柴油含量明显提高, 重油含量明显降低, 汽油中的硫含量大幅度降低。

## 实例 19-22

下面的实例说明本发明提供的方法。

按实例 14 的方法对烃油进行催化裂化, 不同的是催化剂分别为实例 6-9 制备的催化剂 C6-C9, 所述换热器 7 是热风加热炉, 所述烃油为表 4 所示 3# 原料油, 操作条件也不同。操作条件列于表 7 中, 结果列于表 8 中。

## 对比例 3 (DB3)

下面的对比例说明参比方法。

按实例 22 的方法用相同的催化剂对相同的原料油进行催化裂化, 不同的是, 进入还原器 3 的催化剂不与含还原气体的气氛接触, 即不从管线 4 通入含还原气体的气氛。操作条件列于表 7 中, 结果列于表 8 中。



表 7

实例编号		19	20	21	22	DB3
催化剂编号		C6	C7	C8	C9	C9
提升管 反应器 9的反 应区	温度, °C	525	510	520	510	510
	压力, 兆帕	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	接触时间, 秒	3.5	3.5	3.5	4	4
	剂油比	5	4.5	5	5	5
出口区 13 的温度, °C	500	497	490	490	490	
再生器 20 中的温度, °C	680	680	680	710	710	
还原反 应器 3	温度, °C	430	480	540	480	-
	时间, 分钟	30	15	3	30	-
	含还原气体的 气氛	50%H <sub>2</sub> + 50%CO	50%H <sub>2</sub> + 50%CO	50%H <sub>2</sub> + 50%CO	80%H <sub>2</sub> + 20%丙烷	-
	压力, 兆帕	0.23	0.23	0.23	0.23	-
	含还原气体的 气氛用量, 立 方米/吨/分钟	6	6	8	7	-
雾化水蒸汽与预提升水 蒸汽的总量占烃油的百 分数, 重量%	10	10	10	12	12	
是否进入换热器 7 换热	是	是	否	是	是	
是否进入换热器 24 换 热	是	是	是	是	是	

表 8

实例编号	19	20	21	22	DB3
催化剂编号	C6	C7	C8	C9	C9
产物组成, 重量%					
干气	3.96	3.48	3.86	3.96	3.18
液化气	13.02	12.36	12.12	12.42	12.42
汽油	49.09	49.71	49.3	49.28	48.79
柴油	25.24	25.6	25.16	25.22	24.35
重油	4.83	4.91	5.63	5.07	6.14
焦炭	3.86	3.94	3.93	4.05	5.12

从表 8 的结果可以看出, 与采用参比方法相比, 采用本发明提供的方法对基本上不含硫的烃油进行催化裂化, 裂化产物中汽油和柴油含量明显提高, 重油含量和焦炭含量明显下降。这说明本发明提供的方法同样适合用于不含硫烃油的催化裂化, 并且本发明提供的方法具有更强的重油裂化能力。

## 实例 23-26

下面的实例说明本发明的方法。

按照图 2 所示流程，对表 4 所列 1# 原料油进行催化裂化。其中，裂化反应器 9 为小型提升管反应器，所用催化剂分别为催化剂 C10-C13。

来自还原反应器 3 的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线 6 进入或不进入换热器 7 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 8 进入提升管反应器 9 的预提升段，所述催化剂在来自管线 10 的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器 9 的反应区。同时，来自管线 11 的预热后的烃油与来自管线 12 的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器 9 的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应。自管线 30 在提升管反应器 9 的反应区和出口区 13 的结合处（基本上是占提升管反应器自上而下的 30% 的高度处）注入冷激剂，冷激剂为馏程为 121-250℃ 的常温粗汽油，冷激剂的用量使反应物流在出口区 13 的反应温度降低至表 9 所列的温度。反应物流继续上行与冷激剂混合，通过出口区 13，经过水平管 14，进入分离系统的沉降器 15。沉降器 15 中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器 16。在汽提器 16 中，待生催化剂与来自管线 17 的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线 18 排出，继续在分离系统分离出各种馏份。汽提后的待生催化剂经待生斜管 19 进入再生器 20，在再生器 20 中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线 21 的过量空气接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线 22 排出。再生后的催化剂经管线 23 进入或不进入换热器 24 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 25 进入气体置换罐 26，同时在气体置换罐 26 中，加入相当于再生后催化剂 5 重量%的经管线 2 来自储罐 1 的新鲜催化剂，在气体置换罐 26 中，用来自管线 27 的氮气置换出再生后的催化剂和新鲜催化剂的混合物携带的含氧气体，废气经管线 28 排出，经气体置换的催化剂经管线 29 进入还原反应器 3，在还原反应器 3 中，在还原条件下，经气体置换的催化剂与来自管线 4 的含还原气体的气氛接触，废气经管

线 5 排出。操作条件列于表 9 中，结果列于表 10 中。

表 9

实例编号	23	24	25	26	
催化剂编号	C10	C11	C12	C13	
提升管反应器 9 的反应区	温度, °C	470	580	520	515
	压力, 兆帕	0.13	0.13	0.13	0.13
	接触时间, 秒	3.5	3	3.3	3.3
	剂油比	6	8	7	7
出口区 13 的温度, °C	450	550	485	490	
再生器 20 中的温度, °C	680	700	720	720	
还原反应器 3	温度, °C	600	680	700	680
	时间, 分钟	30	30	30	30
	压力, 兆帕	0.12	0.12	0.12	0.12
	含还原气体的气氛	80%H <sub>2</sub> +20%N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
	含还原气体的气氛用量, 立方米/吨/分钟	4.5	4.5	4.5	4.5
雾化水蒸汽与预提升水蒸汽的总量占烃油的百分数, 重量%	7	7	7	7	
是否进入换热器 7 换热	是	是	是	是	
是否进入换热器 24 换热	是	否	否	否	

表 10

实例编号	23	24	25	26
催化剂编号	C10	C11	C12	C13
产物组成, 重量%				
干气	3.41	4.12	3.81	4.02
液化气	12.33	13.20	12.94	12.82
汽油	48.16	48.63	48.26	48.07
柴油	26.79	25.26	26.53	25.76
重油	4.94	4.06	4.24	4.82
焦炭	4.37	4.73	4.22	4.51
汽油含硫量, 毫克/升	100	150	130	180

## 实例 27-29

下面的实例说明本发明的方法。

按照图 2 所示流程，对表 4 所示 2# 原料油含量为 20 重量%和 1# 原料油含量为 80 重量%的混合油进行催化裂化。其中，裂化反应器 9 为小型提升管反应器，所用催化剂分别是 (1) C14，C14 为含量为 80 重量%的牌号为

MLC-500 的工业催化剂与含量为 20 重量%的实例 1 制备的催化剂 C1 的催化剂混合物，所述牌号为 MLC-500 的工业催化剂含有稀土 Y 沸石、超稳 Y 沸石，氧化铝、高岭土，稀土氧化物的含量为 3.2 重量%；（2）C15，C15 为牌号为 CR022 的工业催化剂，该催化剂含有含磷和稀土的氢 Y 沸石、超稳 Y 沸石、具有 MFI 结构的沸石、氧化铝、高岭土，稀土氧化物的含量为 3.0 重量%，五氧化二磷的含量为 1.0 重量%；（3）C16，C16 为含量为 95 重量%的牌号为 HGY-2000R 的工业催化剂与含量为 5 重量%的实例 1 制备的催化剂 C1 的催化剂混合物，所述牌号为 HGY-2000R 的工业催化剂含有含稀土的 Y 型沸石、超稳 Y 沸石，氧化铝、高岭土，稀土氧化物的含量为 2.1 重量%。

来自还原反应器 3 的与含还原气体的气氛接触后的催化剂经管线 6 进入或不进入换热器 7 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 8 进入提升管反应器 9 的预提升段，所述催化剂在来自管线 10 的预提升水蒸汽带动下上行进入提升管反应器 9 的反应区。同时，来自管线 11 的预热后的烃油与来自管线 12 的雾化水蒸汽混合进入提升管反应器 9 的反应区，在提升管反应器 9 的反应区内，所述烃油与催化剂接触，进行裂化反应。反应物流继续上行，通过出口区 13，经过水平管 14，进入分离系统的沉降器 15。沉降器 15 中的旋风分离器将催化剂和裂化产物分离，分离出的催化剂称作待生催化剂，待生催化剂进入分离系统的汽提器 16。在汽提器 16 中，待生催化剂与来自管线 17 的水蒸汽逆流接触，汽提出待生催化剂上剩余的裂化产物，分离出的裂化产物和汽提产物混合后自管线 18 排出，继续在分离系统分离出各种馏份。汽提后的待生催化剂经待生斜管 19 进入再生器 20，在再生器 20 中，在再生温度下，将待生催化剂与来自管线 21 的过量空气接触，脱除其中的焦炭，烟气自管线 22 排出。再生后的催化剂经管线 23 进入或不进入换热器 24 换热，换热或不换热后的催化剂经管线 25 进入气体置换罐 26，在气体置换罐 26 中，用来自管线 27 的氮气置换出再生后的催化剂携带的含氧气体，废气经管线 28 排出，经气体置换的催化剂经管线 29 进入还原反应器 3，在还原反应器 3 中，在还原条件下，经气体置换的催化剂与来自管线 4 的含还原气体的气氛接触，废气经管线 5 排出。操作条件列于表 11 中，结果列于表 12 中。

## 对比例 4 (DB4)

下面的对比例说明参比方法。

按实例 27 的方法用相同的催化剂对相同的原料油进行催化裂化，不同的是，进入还原器 3 的催化剂不与含还原气体的气氛接触，即不从管线 4 通入含还原气体的气氛。操作条件列于表 11 中，结果列于表 12 中。

表 11

实例编号		27	DB4	28	29
催化剂编号		C14	C14	C15	C16
提升管反应器 9 的反应区	温度, °C	515	515	510	510
	压力, 兆帕	0.18	0.18	0.18	0.18
	接触时间, 秒	2.3	2.3	2.5	2.5
	剂油比	8	8	7	7
出口区 13 的温度, °C		500	500	495	495
再生器 20 中的温度, °C		700	700	700	700
还原反应器 3	温度, °C	530	-	520	520
	时间, 分钟	30	-	30	30
	压力, 兆帕	0.15	-	0.15	0.15
	含还原气体的气氛	50%H <sub>2</sub> +50%干气	-	50%H <sub>2</sub> +50%干气	50%H <sub>2</sub> +50%干气
	含还原气体的气氛用量, 立方米/吨/分钟	4	-	4	4
雾化水蒸汽与预提升水蒸汽的总量占烃油的百分数, 重量%		13	13	13	13
是否进入换热器 7 换热		否	是	否	否
是否进入换热器 24 换热		是	是	是	是

表 12

实例编号	27	DB4	28	29
催化剂编号	C14	C14	C15	C16
产物组成, 重量%				
干气	3.02	3.12	2.71	3.52
液化气	11.83	11.95	11.41	12.42
汽油	42.64	43.33	43.65	43.41
柴油	28.54	23.47	27.16	25.30
重油	6.22	7.96	7.44	7.62
焦炭	7.75	10.17	7.63	7.73
汽油含硫量, 毫克/升	300	900	310	340

从表12的结果可以看出，与不经过还原过程的参比方法相比，采用本发明提供的方法对含硫的烃油进行催化裂化，裂化产物中汽油和柴油含量明显提高，重油和焦炭含量明显下降，汽油的硫含量大幅度降低。这进一步说明本发明提供的方法具有更强的重油裂化能力和脱硫能力。

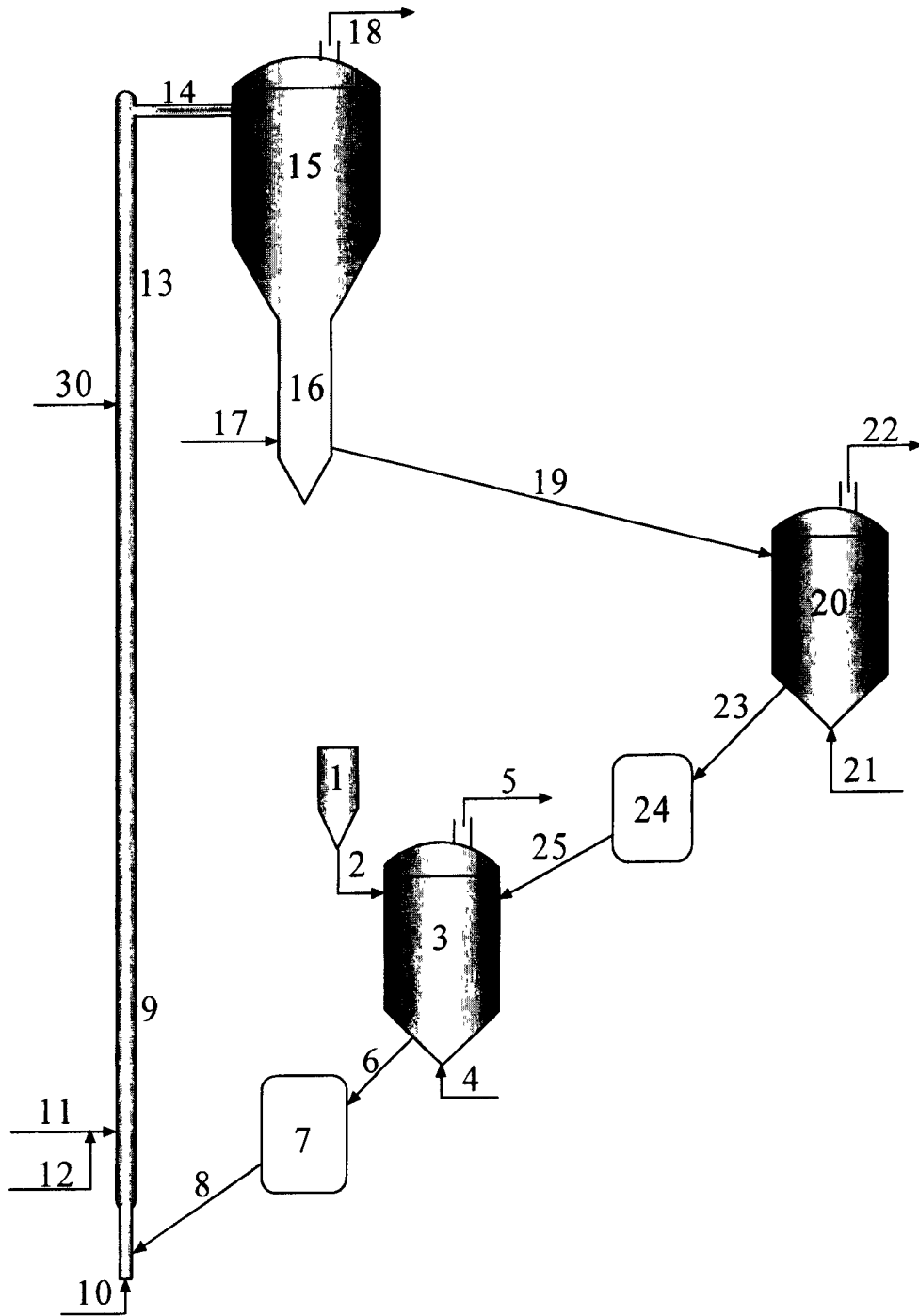


图1

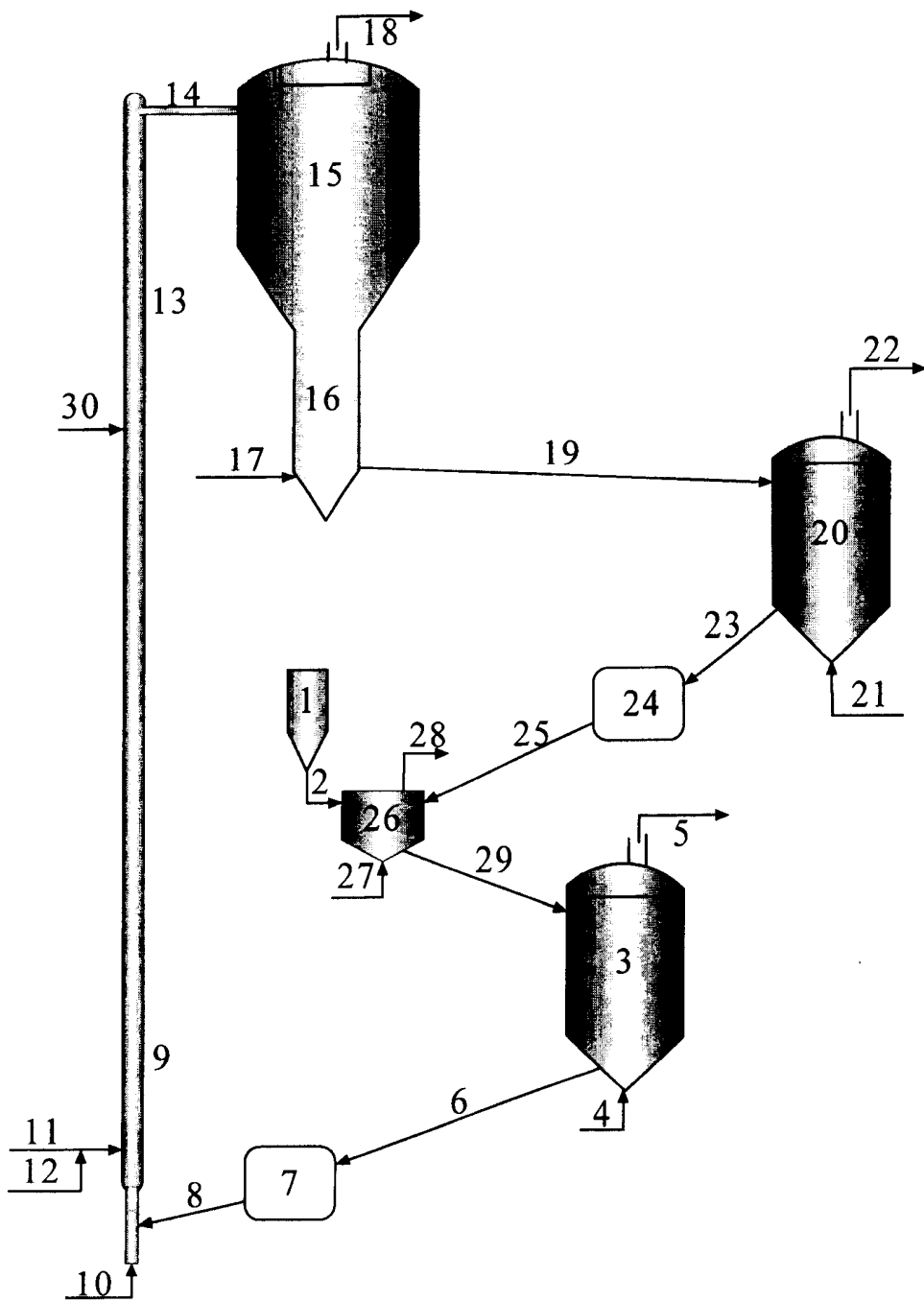


图2