

加氢催化剂及其制备方法和应用以及油品加氢处理方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 11 月 10 日提交的中国专利申请 202311494116.0 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明属于加氢催化剂领域，涉及一种加氢催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

传统的氧化铝-镍-钼加氢催化剂中加氢金属镍的含量有限，限制了催化剂的加氢活性。对于加工芳烃含量较高的原料，传统加氢催化剂不仅需要高温高压，还容易出现结焦积碳等问题。

CN103861596A 公开了一种镍基加氢催化剂的制备方法。该方法是将活性组分镍的可溶性盐和助剂的可溶性盐溶于水中，配成镍和助剂的混合水溶液。然后再与沉淀剂的可溶性盐以并流方式加入反应釜中，待反应釜温度达到一定温度时加入载体，保持反应一段时间，经过洗涤、干燥和还原得到镍基催化剂。该催化剂具有反应条件温和，催化剂活性高，目标产物选择性高等优点，在实际工业生产中具有广泛的应用性。但该加氢催化剂不适合处理重质和劣质油品。

CN113019371A 公开一种骨架镍催化剂前体、一种骨架镍催化剂及其制备方法。以三种不同粒径和组成的合金颗粒，加入分散剂和水复配成均匀浆料后再进行活化及后处理制备得到催化剂，催化剂粒度分布宽，且不同粒径颗粒相互间存在磁性协同作用。这种催化剂同样难以对油品中的杂质原子进行有效脱除，限制了催化剂的用途。

发明内容

为了克服现有技术加氢催化剂加氢处理能力有待进一步提高的问题，本发明提供一种加氢催化剂及其制备方法和应用以及油品加氢处理方法，本发明提供的加氢催化剂对劣质原料油品具有较强的加氢处理能力。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，该加氢催化剂包括载体和活性组分，其中，所述载体包括镍铝合金，所述活性组分包括含硫有机钼化合物。

采用含硫有机钼化合物和镍铝合金配合，含硫的钼物种与镍结合，可以形成 Ni-Mo-S 活性点位，提供加氢中心，提高钼的利用率和催化剂的加氢活性，进而更有利于提高催化剂的加氢处理能力。

优选地，所述含硫有机钼化合物为二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼，更优选地，所述二烷基二硫代磷酸钼选自二异丙基二硫代磷酸钼、二丁基二硫代磷酸钼、二异辛基二硫代磷酸钼、二异丁基二硫代磷酸钼、二丙基二硫代磷酸钼、二戊基二硫代磷酸钼、二己基二硫代磷酸钼和二庚基二硫代磷酸钼中的至少一种；更优选地，所述二烷基二硫代氨基甲酸钼选自二异丙基二硫代氨基甲酸钼、二丁基二硫代氨基甲酸钼、二戊基二硫代氨基甲酸钼、二己基二硫代氨基甲酸钼、二庚基二硫代氨基甲酸钼和二辛基二硫代氨基甲酸钼中的至少一种。

优选地，所述载体包括硅改性的镍铝合金，进一步优选包括有机硅改性的镍铝合金。

优选地，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al 以三氧化二铝计的含量为 62%~85%，优选 68%~80%，Ni 以氧化镍计的含量为 8%~18%，优选 9%~15%，钼以三氧化钼计的含量为 6%~18%，优选 8%~17%，硅以二氧化硅计的含量为 0.2%~3%，优选为 0.5%~2%。

优选地，加氢催化剂中还含有金属助剂，所述金属选自 IA、IIA、IIIA、IB 和 IIB 族金属中的至少一种。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括：

采用浸渍法将含硫有机钼化合物负载于镍铝合金，然后进行干燥。

本发明第三方面提供第二方面所述方法制备得到的加氢催化剂。

本发明第四方面提供第一方面或者第三方面所述加氢催化剂在油品加氢中的应用。

本发明第五方面提供一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与第一方面或者第三方面所述加氢催化剂进行接触反应。

与现有技术相比，本发明催化剂具有以下优点：

(1) 本发明加氢催化剂，以镍铝合金为催化基底的载体材料，并配合含硫有机钼化合物作为活性组分，含硫的钼物种与镍结合，形成 Ni-Mo-S 活性点位，提供加氢中心，提高了钼的利用率和催化剂的加氢活性。

(2) 本发明加氢催化剂相比于从氧化态经硫化后得到的钼物种以及非负载的 MoS₂ 颗粒，具有更高的加氢活性。

(3) 本发明加氢催化剂的制备工艺简单，引入活性组分后，通过活化即可使用。

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。

本发明中，除非另有其他明确说明，否则百分比、百分含量均以质量计。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，该加氢催化剂包括载体和活性组分，其中，所述载体包括镍铝合金，所述活性组分包括含硫有机钼化合物。

在本发明中，对所述镍铝合金以及含硫有机钼化合物的选择范围较宽。所述镍铝合金以及含硫有机钼化合物均具有本领域常规释义，对二者来源没有特别的限定，可以商购或者自制，自制可以采用任何可行方法。

本发明所述含硫有机钼化合物可以为本领域常规使用的各种油溶性含硫有机钼化合物。优选地，所述含硫有机钼化合物为二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)。本发明对所述含硫有机钼化合物中的烷基选择范围较宽，可以为碳原子数为 1-13 的烷基（直链或支链），包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、正辛基、异辛基。

优选地，所述二烷基二硫代磷酸钼选自二异丙基二硫代磷酸钼、二丁基二硫代磷酸钼、二异辛基二硫代磷酸钼、二异丁基二硫代磷酸钼、二丙基二硫代磷酸钼、二戊基二硫代磷酸钼、二己基二硫代磷酸钼和二庚基二硫代磷酸钼中的至少一种，更优选为二异丙基二硫代磷酸钼、二丁基二硫代磷酸钼和二异辛基二硫代磷酸钼中的至少一种。

优选地，所述二烷基二硫代氨基甲酸钼选自二异丙基二硫代氨基甲酸钼、二丁基二硫代氨基甲酸钼、二戊基二硫代氨基甲酸钼、二己基二硫代氨基甲酸钼、二庚基二硫代氨基甲酸钼和二辛基二硫代氨基甲酸钼中的至少一种，更优选为二丁基二硫代氨基甲酸钼和/或二异丙基二硫代氨基甲酸钼。

在本发明中，对镍铝合金中，镍和铝的量选择范围较宽，优选地，以所述镍铝合金的总量为基准，铝以元素计的含量为 50wt%~95wt%，镍以元素计的含量为 5wt%~50wt%。更优选地，以所述镍铝合金的总量为基准，铝以元素计的含量为 70wt%~90wt%，镍以元素计的含量为 10wt%~30wt%。采用该种优选实施方式，不仅能够使得镍与含硫有机钼化合物有效配合提高催化剂的加氢性能，且镍铝合金中镍的含量不至于太高。

根据本发明的一种优选实施方式，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al 以三氧化二铝计的含量为 63%~86%，优选 69%~81%，Ni 以氧化镍计的含量为 8%~20%，优选 9%~16%，钼以三氧化钼计的含量为 6%~20%，优选 8%~18%。

在本发明中，所述加氢催化剂的干基测量方法如下：在空气气氛中，催化剂从 120℃开始，每分钟升温 3.0℃，升温到 420℃后，焙烧 4.0 小时，后每分钟升温 3.0℃，在 550℃焙烧 2.0 小时，得到的物体在保持干燥的环境中进行分析。

干基中各组分的含量可以采用原子发射光谱分析 (ICP-AES) 方法进行, 具体地: 设备为 PE 公司生产 OPTIMA 7000 DV 型原子发射光谱仪。在一个典型的溶液配制过程中, 将 0.1 g 样品溶解在体积比为 3HCl:1HNO₃:0.5HF 的混合溶液中, 后将混合溶液用去离子水稀释至某一体积, 使溶液中待测元素的含量在 1-10 ppm 之间, 以增加测量数据准确性。

催化剂中金属有机化合物的分析方法可以用 XPS 对产品进行分析, 所述 XPS 的测试条件包括: 光源: Mg K α , 能量步长: 0.05 eV, 扫描范围: 200-250 eV (钼), 280-300 eV (碳)。在分析钼的价态时, 认为钼的 3d_{5/2} 轨道的结合能在 227-228eV 的为 0 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 228-229eV 之间的为+2 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 229-231eV 之间的为+4 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能大于 231eV 的为+5 或+6 价钼。

其中, 有机金属钼的 3d_{5/2} 轨道在 227-229 eV 之间, 属于 0 价到+2 价之间的钼物种。其他金属有机化合物, 如 Ga, Zn, Mg, Cu 的测试方法与钼元素相近, 分析测得上述金属助剂的价态属于 0 价到+1 价之间的有机物种, 证明含硫有机钼化合物的存在。

根据本发明, 优选地, 所述载体包括硅改性的镍钼合金, 优选包括有机硅改性的镍钼合金。采用该种优选实施方式, 催化剂中采用改性镍钼合金为催化基底可以提供大量活化氢, 可为氢转移提供条件, 并配合含硫有机钼化合物, 特别是二烷基二硫代磷酸钼和/或烷基二硫代氨基甲酸钼作为活性组分, 含硫的钼物种与镍结合, 形成更多 Ni-Mo-S 活性点位, 提供加氢中心, 进一步提高了钼的利用率和催化剂的加氢活性。

根据本发明, 优选地, 所述有机硅选自烷氧基硅烷。本发明所述烷氧基硅烷中, 只要含有烷氧基即可, 烷氧基的数量可以为 1~4。所述有机硅可以为三烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷、三烷基烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷中的至少一种。

所述烷基指直链或支链形式的烷基基团, 所述烷基的碳原子数优选为 1~8。所述碳原子数为 1~8 的烷基例如包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基、异辛基等。

所述烷氧基是指直链或支链形式的烷基末端连有氧原子的基团, 所述烷氧基的碳原子数优选为 1~8。所述碳原子数为 1~8 的烷氧基包括但不限于甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基等基团。

进一步优选地, 所述烷氧基硅烷选自甲基三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷中的至少一种。

根据本发明, 优选地, 以加氢催化剂的干基总重量为基准, 加氢催化剂中以 SiO₂ 计的有机硅化合物含量为 0.2%~3%, 优选为 0.5%~2%。

在该种优选实施方式下，所述加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al 以三氧化二铝计的含量为 62%~85%，优选 68%~80%，Ni 以氧化镍计的含量为 8%~18%，优选 9%~15%，钼以三氧化钼计的含量为 6%~18%，优选 8%~17%，硅以二氧化硅计的含量为 0.2%~3%，优选为 0.5%~2%。

根据本发明，优选地，所述加氢催化剂中还可以含有各种有利于提高催化剂加氢性能的金属和/或非金属助剂。

优选地，加氢催化剂中还含有金属助剂，所述金属选自 IA、IIA、IIIA、IB 和 IIB 族金属中的至少一种。

所述 IA 族金属包括但不限于 Na、K、Rb。

所述 IIA 族金属包括但不限于 Mg、Ca、Sr。

所述 IIIA 族金属包括但不限于 Al、Ga、In。

所述 IB 族金属包括但不限于 Cu、Ag。

所述 IIB 族金属包括但不限于 Zn、Cd。

根据本发明，优选地，所述金属选自 Zn、Ga、Mg 和 Cu 中的至少一种，更优选为 Zn 和/或 Ga。采用该种实施方式，更有利于发挥金属助剂和含硫有机钼化合物的配合作用。

优选地，所述金属助剂为金属有机化合物，例如为油溶性金属有机化合物。

根据本发明，优选地，所述金属助剂为金属锌有机化合物和/或金属镓有机化合物。进一步优选地，所述金属锌有机化合物为二烷基二硫代磷酸锌和/或二烷基二硫代氨基甲酸锌；所述金属镓有机化合物为三乙基镓、三异丙基镓、三叔丁基镓、乙酰丙酮镓、乙氧基镓和异丙醇镓中的至少一种。

二烷基二硫代磷酸锌和/或二烷基二硫代氨基甲酸锌中与锌配位的有机配体的选择范围可以同上文所述的二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼，本发明在此不再赘述。优选所述金属锌有机化合物选自二丁基二硫代磷酸锌、二异辛基二硫代磷酸锌和二乙基二硫代氨基甲酸锌中的至少一种。

在本发明提供的催化剂中，使用金属镓有机化合物时，由于镓与铝属于同族元素，也可以与镍结合，并与负载的有机钼物种发生相互作用，有利于加氢活性的提升。同时金属镓有机化合物与氮可以形成很强的 Ga-N 三键，对于油品中的氮化物具有非常强的相互作用，十分有利于加氢脱氮活性的提升。

在本发明提供的催化剂中，使用金属锌有机化合物时，由于金属锌有机化合物与含硫有机钼化合物理化性质相似，在镍铝合金载体表面的分布规律相近，分布位置接近，避免了锌与钼的分相，

使得加氢效果特别是加氢脱硫效果更加明显。

优选地，以加氢催化剂的干基总重量为基准，加氢催化剂中，金属助剂以金属氧化物计的含量为 1.5%~7%，优选为 2%~5.5%。

本发明对加氢催化剂的孔容选择范围较宽，优选地，所述加氢催化剂的孔容为 0.1~1 cm³/g，优选为 0.15~0.6 cm³/g。

根据本发明的一种优选实施方式，所述加氢催化剂的平均孔径为 4~15nm，优选为 6~12nm。

根据本发明的一种优选实施方式，所述加氢催化剂中，0~3nm 孔的孔体积占总孔体积的 1%~10%，优选为 2%~5%。采用优选实施方式下的催化剂更有利于反应物分子的传质和扩散。

根据本发明的一些实施方式，催化剂的 0~3nm 孔的孔体积和总孔体积采用氮气等温吸附-脱附法测定。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括：

采用浸渍法将含硫有机钼化合物负载于镍铝合金，然后进行干燥。

本发明提供的方法中含硫有机钼化合物和镍铝合金的种类选择范围可以同上述第一方面的选择范围，本发明在此不再赘述。

优选地，所述镍铝合金的孔容为 0.4~1.0 cm³/g，优选孔容为 0.5~0.9 cm³/g，平均孔径为 4~12nm，优选为 6~10nm，其中小于 3.0 nm 的小孔体积比例不高于 20%，优选为 5~10%。

本发明对所述镍铝合金的粒度选择范围较宽，可以根据实际应用环境进行适应性的选择，优选地，所述镍铝合金的平均粒度为 1~8mm，优选 2~5mm。

根据本发明提供的方法，优选地，该方法还包括采用含硅化合物对所述镍铝合金进行硅改性，优选采用有机含硅化合物对所述镍铝合金进行硅改性。

优选地，所述含硅化合物选自烷基硅烷和/或烷氧基硅烷，更优选为烷氧基硅烷。所述烷氧基硅烷的种类选择范围可以同上述第一方面的选择范围，本发明在此不再赘述。

优选地，所述有机硅改性使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，加氢催化剂中以二氧化硅计的有机硅化合物含量为 0.2%~3%，优选为 0.5%~2%。

本发明对所述硅改性的具体操作选择范围较宽，具体地，将所述镍铝合金进行硅改性可以包括：将所述镍铝合金与含硅化合物接触以进行硅改性。所述硅改性可以是将含硅化合物与溶剂混合后与镍铝合金接触，然后干燥脱溶剂，还可以是将镍铝合金与含硅化合物固相干混，也可以通过气相沉积的方式进行。

根据本发明的一种优选实施方式，所述镍铝合金进行硅改性包括：将所述镍铝合金与气相的含硅化合物进行接触以进行硅改性。采用该种优选实施方式更有利于保证含硅化合物优先封堵在催化

剂的小孔处，从而优化了镍铝合金催化剂的孔道结构，防止后续钼金属在小孔的沉积，同时，镍铝合金表面的硅特别是有机硅可以对镍表面进行有效分割，防止钼物种在镍表面的聚集。

根据本发明，优选地，在将所述镍铝合金与气相的含硅化合物进行接触时，还可以同时通入载气，本发明对所述载气的选择范围没有特别的限定，以不参与反应为准，优选所述载气为氮气、氩气、氦气、氟气中的至少一种。

优选地，所述硅改性的条件包括：温度为 160~400℃，优选 180~350℃，时间为 1~10 小时，优选 2~8 小时，气相的含硅化合物的流量为 1~20mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，优选 3~15mL/min·g⁻¹ 镍铝合金；气相的含硅化合物的分压为 0.02~1MPa，优选 0.05~0.5MPa。

根据本发明的一种具体实施方式，在通入气相的含硅化合物之前，根据所采用的含硅化合物的沸点先进行升温操作，具体温度根据相应含硅化合物的沸点进行调整即可。

根据本发明，优选地，该方法还包括在所述硅改性之前对所述镍铝合金进行的抽真空处理和和在所述硅改性之后进行的置换处理。采用该种方式更有利于烷氧基硅烷在镍铝合金载体小孔上的沉积。

优选地，所述抽真空处理的条件包括：温度为 50~200℃，优选 80~150℃；真空度为 0.05~1torr，优选 0.1~0.5 torr；处理的时间为 2~10 小时，优选 4~8 小时。

优选地，所述置换处理采用惰性气体进行，所述置换处理的条件包括：惰性气体的流量为 0.5~5mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，优选 1~4 mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，置换时间为 0.5~8 小时，优选 1~4 小时，温度为 100~400℃，优选 150~350℃。所述惰性气体优选选自氮气、氩气、氦气、氟气中的至少一种。

根据本发明提供的方法，优选地，该方法还包括采用浸渍法将金属助剂负载于镍铝合金，所述金属选自 IA、IIA、IIIA、IB 和 IIB 族金属中的至少一种。

本发明提供的方法中，所述金属以及金属助剂的种类选则范围可以同上述第一方面的选择范围，本发明在此不再赘述。

在本发明提供的方法中，对所述浸渍法没有特别的限定，可以为等体积浸渍，也可以为过饱和浸渍。当所述方法还包括引入金属助剂时，所述含硫有机钼化合物和金属助剂可以通过共浸渍同时引入镍铝合金，也可以通过分步浸渍，分别引入镍铝合金，对二者引入的顺序没有特别的限定。

优选地，所述含硫有机钼化合物和金属助剂通过共浸渍引入镍铝合金。

根据本发明提供的方法，优选地，该方法包括将含有含硫有机钼化合物和任选的金属助剂的浸渍液浸渍于镍铝合金，然后进行所述干燥。其中，浸渍液配制方法为本领域技术人员熟知。

本发明对浸渍液中的溶剂选择范围较宽，只要能够提供浸渍所需环境即可，优选地，所述浸渍液中的溶剂为有机溶剂，更优选选自 C1-C10 的烷烃和/或醇，进一步优选选自正己烷、正庚烷、正

辛烷、正壬烷、环己烷、乙醇、甲醇和异丙醇中的至少一种。

根据本发明，优选地，所述浸渍液中含硫有机钼化合物和金属助剂的浓度各自独立地为 0.1~3 mol/L。

优选地，金属助剂的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，金属助剂以金属氧化物计的含量为 1.5%~7%，优选为 2%~5.5%。

根据本发明，优选地，含硫有机钼化合物和镍铝合金的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，以三氧化钼计的含硫有机钼化合物的含量为 6%~18%，优选 8%~17%。基于本公开，本领域技术人员知晓如何在浸渍过程中控制最终制得加氢催化剂中含硫有机钼化合物含量，可以根据孔饱和浸渍确定。

根据本发明，当所述镍铝合金不包括硅改性时，优选地，含硫有机钼化合物和镍铝合金的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al 以三氧化二铝计的含量为 63%~86%，优选 69%~81%，Ni 以氧化镍计的含量为 8%~20%，优选 9%~16%，钼以三氧化钼计的含量为 6%~20%，优选 8%~18%。

根据本发明，当所述镍铝合金包括硅改性时，优选地，含硫有机钼化合物和镍铝合金的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al 以三氧化二铝计的含量为 62%~85%，优选 68%~80%，Ni 以氧化镍计的含量为 8%~18%，优选 9%~15%，钼以三氧化钼计的含量为 6%~18%，优选 8%~17%，硅以二氧化硅计的含量为 0.2%~3%，优选为 0.5%~2%。

根据本发明的一种优选实施方式，所述干燥为真空干燥，更优选所述干燥的条件包括：真空度为 0.5~5torr，优选 1~3torr，干燥的温度为 60~150℃，优选 70~120℃，干燥的时间为 2~120h，优选 4~8h。

根据本发明的一种特别优选的实施方式，加氢催化剂的制备方法包括：

(1) 对镍铝合金进行抽真空处理，然后通入气相的烷氧基硅烷进行硅改性处理，再通惰性气体进行置换处理，得到硅改性的镍铝合金载体；

(2) 配制含有含硫有机钼化合物和金属助剂的浸渍液，浸渍到步骤(1)所得到的硅改性的镍铝合金载体上，经干燥，得到加氢催化剂；

其中，所述含硫有机钼化合物为二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼。

本发明第三方面提供第二方面所述方法制备得到的加氢催化剂。

本发明第四方面提供第一方面或者第三方面所述加氢催化剂在油品加氢中的应用，更优选在油品加氢精制中的应用。将本发明提供的催化剂应用于油品加氢中，具有较好的加氢处理能力以及稳定性。不同金属助剂组分的选择，还使得本发明提供的催化剂具有额外的优势。例如，当催化剂

中采用金属镓有机化合物作为金属助剂时，所述催化剂特别适用于油品加氢脱氮。当催化剂中采用金属锌有机化合物作为金属助剂时，所述催化剂特别适用于油品加氢脱硫。

在本发明中，所述加氢精制具有本领域的常规释义。例如，所述加氢精制包括但不限于加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、加氢脱金属、烯烃与芳烃的饱和加氢。

本发明第五方面提供一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与第一方面或者第三方面所述加氢催化剂进行接触反应。

本发明提供的加氢处理方法可以在固定床反应器、流化床反应器或者沸腾床反应器中进行，优选在固定床反应器中进行。

对所述油品选择范围较宽，可以为本领域常规需要加氢处理的任意油品。优选地，所述油品选自柴油、蜡油和渣油中的至少一种。

优选情况下，所述油品为二次加工油。

优选地，所述油品中氮质量含量为 300~3000 $\mu\text{g/g}$ ，硫质量含量为 2000~30000 $\mu\text{g/g}$ ，芳烃含量为 15wt%~80wt%，优选为 30wt%~70wt%。

对加氢处理条件选择范围较宽，优选地，所述加氢处理条件包括：反应氢气压力为 2~20MPa，优选 6~16MPa，氢油体积比 200: 1~1500: 1，优选 500: 1~1200: 1，体积空速为 0.2~3 h^{-1} ，优选 0.5~2 h^{-1} ，反应温度为 240~420 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 280~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

根据本发明提供的加氢处理方法，所述油品可以采用本发明提供的催化剂进行一段加氢处理，还可以根据具体需要进行多段加氢处理。

在一段加氢处理过程中，优选情况下，所述加氢催化剂包括第一加氢催化剂和第二加氢催化剂（对二者的装填体积比例选择范围较宽，例如可以为 10~90: 10~90），所述第一加氢催化剂中的金属助剂为金属锌有机化合物；所述第二加氢催化剂的金属助剂为金属镓有机化合物。采用该种优选实施方式更有利于脱除劣质油品中的硫和氮。

当采用多段加氢处理时，只要其中的至少一段加氢处理采用本发明提供的催化剂即可更有利于提高加氢处理结果。其他段加氢处理采用的催化剂可以为本领域常规使用的各种加氢催化剂，还可以为本发明提供的加氢催化剂。

优选地，该方法包括：

- (1) 将油品与第一加氢催化剂进行第一加氢反应；
- (2) 将第一加氢反应得到的产物与第二加氢催化剂进行第二加氢反应；

其中，所述第一加氢催化剂和第二加氢催化剂中的至少一种选自本发明提供的加氢催化剂；优选地，所述第一加氢催化剂和第二加氢催化剂各自独立地为本发明提供的加氢催化剂。

本发明对所述第一加氢催化剂和第二加氢催化剂的装填体积比例选择范围较宽，例如可以为10~90: 10~90。

优选情况下，第一加氢催化剂中的金属助剂为金属锌有机化合物；所述第二加氢催化剂的金属助剂为金属镓有机化合物。采用该种优选实施方式更有利于脱除劣质油品中的硫和氮。

优选地，所述第一加氢反应的反应温度为280~390℃，第二加氢反应的反应温度为290~400℃。

进一步地，本发明所述加氢催化剂在使用前，仅需进行活化处理即可，优选地，活化条件包括：氢气压力为0.1~1MPa，优选0.2~0.8MPa，处理温度为80~250℃，优选120~200℃，处理时间为0.5~5h，优选1~3h，氢气的流量为3~15 mL/h·g⁻¹加氢催化剂，优选5~10 mL/h·g⁻¹加氢催化剂。

下面结合实施例及对比例来进一步说明本发明方法的制备过程和产品性能，但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

以下实施例和对比例加氢催化剂中，催化剂干基各组分含量通过 ICP-AES 方法测试得到，具体条件如上文所述。

比表面积、平均孔径以及孔体积通过氮气等温吸附-脱附方法测试得到。

本发明实施例和对比例选用两种镍铝合金。

镍铝合金-I 的性质包括：平均粒度4.1mm，孔容为0.72 cm³/g，载体的平均孔径8.3nm，小于3 nm 以下小孔体积为7.6%，Al 的质量分数为83.6%，Ni 的质量分数为16.4%。

镍铝合金-II 的性质包括：平均粒度3.2mm，孔容为0.68 cm³/g，载体的平均孔径7.5 nm。小于3 nm 以下小孔体积为8.1 %。Al 的质量分数为80.1%，Ni 的质量分数为19.9%。

实施例 1

将100.0 g 镍铝合金-I 颗粒放入真空干燥箱中，控制真空度在0.2 torr，温度80℃，处理时间4.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至220℃，向其中通入氮气和甲基三甲氧基硅烷气体，甲基三甲氧基硅烷气体的分压为0.1MPa，气体流量（不包括氮气，下同）为400mL/min，通入气体时间为3 小时。

将干燥箱温度调整至160℃，用氮气对干燥箱进行置换，通入氮气的速率为200 mL/min，置换时间为1.0 小时，得到改性镍铝合金载体记为L-1。

取20.0g 二异丙基二硫代磷酸铝，6.0g 二丁基二硫代磷酸锌，70.0g 正庚烷配制成浸渍液Q-1。

用Q-1 浸渍L-1，后在70℃下进行真空干燥，控制真空度为1.0torr，干燥时间为4.0 小时。得到的催化剂记为Cat-1。

实施例 2

将 100.0 g 镍铝合金-I 颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.4 torr, 温度 100℃, 处理时间 5.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至 240℃, 向其中通入氮气和三乙氧基硅烷, 三乙氧基硅烷的气体分压为 0.1MPa, 气体流量为 450mL/min, 通入气体时间为 4.0 小时。

将干燥箱温度调整至 170℃, 用氮气对干燥箱进行置换, 通入氮气的速率为 200 mL/min, 置换时间为 1.5 小时, 得到改性镍铝合金载体记为 L-2。

取 25.0 g 二丁基二硫代磷酸硫化氧钼, 8.0 g 二异辛基二硫代磷酸锌, 70.0 g 正辛烷配制成浸渍液 Q-2。

用 Q-2 浸渍 L-2, 后在 90℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-2。

实施例 3

将 100.0 g 镍铝合金-I 颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.5 torr, 温度 120℃, 处理时间 5.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至 270℃, 向其中通入氮气和异丁基三乙氧基硅烷, 异丁基三乙氧基硅烷的气体分压为 0.1 MPa, 气体流量为 500 mL/min, 通入气体时间为 5.0 小时。

将干燥箱温度调整至 200℃, 用氮气对干燥箱进行置换, 通入氮气的速率为 200mL/min, 置换时间为 2.0 小时, 得到改性镍铝合金载体记为 L-3。

取 20.0 g 二异丙基二硫代氨基甲酸钼, 4.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸锌, 70.0 g 正壬烷配制成浸渍液 Q-3。

用 Q-3 浸渍 L-3, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-3。

实施例 4

将 100.0 g 镍铝合金-II 载体颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.4 torr, 温度 100℃, 处理时间 5.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至 240℃, 向其中通入氮气和三乙氧基硅烷气体, 三乙氧基硅烷气体的分压为 0.1MPa, 气体流量为 450mL/min, 通入气体时间为 4.0 小时。

将干燥箱温度调整至 170℃, 用氮气对干燥箱进行置换, 通入氮气的速率为 200 mL/min, 置换

时间为 1.5 小时，得到改性镍铝合金载体记为 L-4。

取 25.0 g 二丁基二硫代磷酸硫化氧钼，8.0 g 乙酰丙酮镓，40.0g 正庚烷和 30.0 g 乙醇配制成浸渍液 Q-4。

用 Q-4 浸渍 L-4，后在 90℃下进行真空干燥，控制真空度在 1.0 torr，干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-4。

实施例 5

将 100.0 g 镍铝合金-II 颗粒放入真空干燥箱中，控制真空度在 0.5 torr，温度 120℃，处理时间 5.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至 270℃，向其中通入氮气和异丁基三乙氧基硅烷气体，异丁基三乙氧基硅烷气体的分压为 0.1 MPa，气体流量为 500mL/min，通入气体时间为 5.0 小时。

将干燥箱温度调整至 200℃，用氮气对干燥箱进行置换，通入氮气的速率为 200 mL/min，置换时间为 2.0 小时，得到改性镍铝合金载体记为 L-5。

取 20.0 g 二异丙基二硫代氨基甲酸钼，6.0 g 乙氧基镓，40.0 g 正壬烷和 30.0g 乙醇配制成浸渍液 Q-5。

用 Q-5 浸渍 L-5，后在 120℃下进行真空干燥，控制真空度在 1.0 torr，干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-5。

实施例 6

将 100.0 g 镍铝合金-II 颗粒放入真空干燥箱中，控制真空度在 0.5 torr，温度 120℃，处理时间 5.0 小时。

将真空干燥箱温度提高至 380℃，向其中通入氮气和正辛基三乙氧基硅烷气体，正辛基三乙氧基硅烷气体的分压为 0.1MPa，气体流量为 600mL/min，通入气体时间为 5.0 小时。

将干燥箱温度调整至 200℃，用氮气对干燥箱进行置换，通入氮气的速率为 200 mL/min，置换时间为 2.0 小时，得到改性镍铝合金载体记为 L-6。

取 25.0 g 二丁基二硫代氨基甲酸钼，8.0 g 异丙醇镓，60.0 g 正癸烷配制成浸渍液 Q-6。

用 Q-6 浸渍 L-6，后在 120℃下进行真空干燥，控制真空度在 1.0 torr，干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-6。

实施例 7

将 100.0 g 镍铝合金-I 颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.5 torr, 温度 120℃, 处理时间 5.0 小时。得到的镍铝合金载体记为 L-7。

取 20.0 g 二异丙基二硫代氨基甲酸铝, 4.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸锌, 75.0 g 正辛烷配制成浸渍液 Q-7。

用 Q-7 浸渍 L-7, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-7。

实施例 8

将 100.0 g 镍铝合金-II 载体颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.5 torr, 温度 120℃, 处理时间 5.0 小时。得到的镍铝合金载体记为 L-8。

取 25.0 g 二丁基二硫代氨基甲酸铝, 8.0 g 异丙醇镓, 60.0 g 正癸烷配制成浸渍液 Q-8。

用 Q-8 浸渍 L-8, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-8。

实施例 9

镍铝合金载体 L-1 的制备同实施例 1。

取 26.0g 二异丙基二硫代磷酸铝, 70.0g 正庚烷配制成浸渍液 Q-9。

用 Q-9 浸渍 L-1, 后在 70℃ 下进行真空干燥, 控制真空度为 1.0torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-9。

实施例 10

镍铝合金载体 L-1 的制备同实施例 4。

取 33.0 g 二丁基二硫代磷酸硫化氧铝, 40.0g 正庚烷和 30.0 g 乙醇配制成浸渍液 Q-10。

用 Q-10 浸渍 L-4, 后在 90℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-10。

实施例 11

将 100.0 g 镍铝合金-I 颗粒放入真空干燥箱中, 控制真空度在 0.2 torr, 温度 80℃, 处理时间 4.0 小时。

使用 60.0 g 三甲基硅烷浸渍镍铝合金-I, 将干燥箱温度调整至 170℃, 然后用氮气对干燥箱进

行置换, 通入氮气的速率为 200 mL/min, 置换时间为 1.5 小时, 得到改性镍铝合金载体记为 L-11。

取 20.0g 二异丙基二硫代磷酸铝, 6.0g 二丁基二硫代磷酸锌, 70.0g 正庚烷配制成浸渍液 Q-11。

用 Q-11 浸渍 L-11, 后在 70℃ 下进行真空干燥, 控制真空度为 1.0torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 Cat-11。

对比例 1

改性镍铝合金载体 L-3 的制备方法同实施例 3。

取 20.0 g 六羰基钼, 7.0 g 辛酸锌, 70.0g 甲苯配置成溶液 DQ-1。

用 DQ-1 浸渍 L-3, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到氧化态催化剂。

称取 20.0 g 上述氧化态的催化剂, 放入管式反应器中, 进行常规硫化处理, 处理条件为: 硫化液为含质量分数为 5.0% 二硫二甲基的环己烷溶液, 硫化液的用量为 40.0 g/h, 氢气压力为 4.0MPa, 氢气的流量为 200 mL/min, 硫化温度为 340℃, 硫化时间为 6.0 小时, 得到的催化剂记为 DCT-1。

对比例 2

改性镍铝合金载体 L-3 的制备方法同实施例 3。

取 12.0 g 二硫化钼粉末, 2.0 g 硫化锌粉末, 溶于 40.0 g 正辛烷与 30.0 g DMDS 混合溶液中, 配置成浸渍液记为 DQ-2。

用 DQ-2 浸渍 L-3, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 DCT-2。

对比例 3

改性镍铝合金载体 L-6 的制备方法同实施例 6。

取 22.0 g 羰基钼, 6.0 g 乙氧基钼, 60.0 g 环己烷和 10.0g 乙醇配置成溶液 DQ-3。

用 DQ-3 浸渍 L-6, 后在 120℃ 下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到氧化态催化剂。

称取 20.0 g 上述氧化态的催化剂, 放入管式反应器中, 进行常规硫化处理, 处理条件为: 硫化液为含质量分数为 5.0% 二硫二甲基的环己烷溶液, 硫化液的用量为 40.0 g/h, 氢气压力为 4.0MPa, 氢气的流量为 200 mL/min, 硫化温度为 340℃, 硫化时间为 6.0 小时, 得到的催化剂记为 DCT-3。

对比例 4

改性镍铝合金载体 L-6 的制备方法同实施例 6。

取 13.0 g 二硫化钼粉末, 6.0 g 乙氧基镓, 溶于 30.0 g 异丙醇与 40.0 g 二甲基二硫混合溶液中, 配置成浸渍液记为 DQ-4。

用 DQ-4 浸渍 L-6, 后在 120℃下进行真空干燥, 控制真空度在 1.0 torr, 干燥时间为 4.0 小时。得到的催化剂记为 DCT-4。

表 1 各实施例和对比例所得催化剂的组成（催化剂干基）和性质

催化剂	Al ₂ O ₃ wt%	NiO wt%	SiO ₂ wt%	MoO ₃ wt%	ZnO wt%	Ga ₂ O ₃ wt%	平均孔 径 nm	孔容 cm ³ /g	0-3nm 孔的 孔体积占 比%
Cat-1	72.7	12.6	0.8	10.4	3.3	0	9.1	0.40	3.0
Cat-2	69.4	11.9	1.3	13.1	4.1	0	8.8	0.42	2.6
Cat-3	72.6	12.5	1.2	11.2	2.3	0	9.0	0.41	2.5
Cat-4	69.8	11.8	0.9	13.1	0	4.2	8.3	0.38	3.1
Cat-5	71.9	12.2	1.2	11.1	0	3.4	7.9	0.37	2.8
Cat-6	70.3	11.3	0.9	13.1	0	4.2	7.8	0.38	3.4
Cat-7	74.4	13.4	0	10.0	2.1	0	7.4	0.41	10.8
Cat-8	71.2	12.9	0	12.0	0	3.9	8.3	0.43	9.3
Cat-9	72.2	12.7	1.0	14.1	0	0	9.2	0.40	2.9
Cat-10	70.5	11.9	1.0	16.5	0	0	9.0	0.42	2.6
Cat-11	72.6	12.6	0.9	10.4	3.3	0	8.5	0.44	7.5
DCT-1	71.6	12.3	0.9	11.1	4.0	0	9.4	0.39	3.3
DCT-2	72.2	12.5	0.9	11.2	3.3	0	9.3	0.41	3.5
DCT-3	71.4	12.2	1.0	12.0	0	3.4	8.7	0.40	2.9
DCT-4	70.6	12.8	1.0	11.9	0	3.5	8.6	0.38	3.2

测试例 1-8

对实施例 1-11 所得的催化剂进行级配装填（见表 3），采用的二次加工油性质见表 2。采用固定床工艺，按照物流方向，依次装填加氢脱硫催化剂与加氢脱氮催化剂（填装体积比例为 1：1）。

催化剂的活化

分别称取 20.0 g 催化剂 Cat-1, Cat-2, Cat-3, Cat-4, Cat-5, Cat-6, Cat-7, Cat-8, Cat-9, Cat-10, Cat-11 放入管式反应器中,活化条件为:温度 120℃,氢气压力 0.5 MPa,氢气流量为 150.0 mL/min,活化时间为 2.0 小时。

催化剂的评价

评价条件为: 氢气压力为 10.0 MPa, 氢气的流量为 500 mL/min, 进油量为 50.0 g/h, 催化剂总体积空速为 1.0h⁻¹, 脱硫催化剂床层的反应温度为 320℃, 脱氮催化剂床层的反应温度为 350℃, 反应 1200 小时后, 取得样品分析结果见表 3。

对比测试例 1-2

对对比例 1-4 所得的催化剂进行级配装填(表 3)。采用的二次加工油性质见表 2。采用固定床工艺, 按照物流方向, 依次装填加氢脱硫催化剂与加氢脱氮催化剂(填装体积比例为 1: 1)。

催化剂的活化和评价同测试例 1-6。

表 2 原料油性质

原料性质	
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.958
S/μg·g ⁻¹	8551
N/μg·g ⁻¹	1452
C, wt%	87.4
H, wt%	11.6
烃组成	
烷烃, wt%	17.6
环烷烃, wt%	21.3
芳烃, wt%	61.1
单环芳烃, wt%	18.6
双环芳烃, wt%	31.2
三环芳烃, wt%	11.3

表 3 评价结果

	脱硫催化剂	脱氮催化剂	硫含量, μg/g	氮含量, μg/g	芳烃, wt%	两环及以上芳 烃, wt%
测试例 1	Cat-1	Cat-4	155	5.6	38.4	2.9
测试例 2	Cat-2	Cat-5	121	4.0	35.1	2.2
测试例 3	Cat-3	Cat-6	87	2.4	33.7	1.7
测试例 4	Cat-7	Cat-8	251	18.5	44.2	3.7
测试例 5	Cat-9	Cat-10	336	26.8	46.7	4.9
测试例 6	Cat-11	Cat-4	209	12.3	40.5	4.1
测试例 7	Cat-3	Cat-3	69	6.5	37.8	2.4
测试例 8	Cat-6	Cat-6	193	1.9	39.1	2.2
对比测试例 1	DCT-1	DCT-3	509	40.1	47.6	7.3
对比测试例 2	DCT-2	DCT-4	369	66.5	50.8	11.0

从表 3 结果可以看出, 使用本发明加氢催化剂, 对处理重质二次加工原油, 具有良好的加氢脱硫、加氢脱氮和芳烃饱和效果。

权利要求书

1、一种加氢催化剂，该加氢催化剂包括载体和活性组分，其中，所述载体包括镍铝合金，所述活性组分包括含硫有机钼化合物。

2、根据权利要求1所述的加氢催化剂，其中，所述含硫有机钼化合物为二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼；

优选地，所述二烷基二硫代磷酸钼选自二异丙基二硫代磷酸钼、二丁基二硫代磷酸钼、二异辛基二硫代磷酸钼、二异丁基二硫代磷酸钼、二丙基二硫代磷酸钼、二戊基二硫代磷酸钼、二己基二硫代磷酸钼和二庚基二硫代磷酸钼中的至少一种；

优选地，所述二烷基二硫代氨基甲酸钼选自二异丙基二硫代氨基甲酸钼、二丁基二硫代氨基甲酸钼、二戊基二硫代氨基甲酸钼、二己基二硫代氨基甲酸钼、二庚基二硫代氨基甲酸钼和二辛基二硫代氨基甲酸钼中的至少一种。

3、根据权利要求1或2所述的加氢催化剂，其中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al以三氧化二铝计的含量为63%~86%，优选69%~81%，Ni以氧化镍计的含量为8%~20%，优选9%~16%，钼以三氧化钼计的含量为6%~20%，优选8%~18%。

4、根据权利要求1-3中任意一项所述的加氢催化剂，其中，

所述载体包括硅改性的镍铝合金，优选包括有机硅改性的镍铝合金；

优选地，所述有机硅选自烷氧基硅烷，进一步优选为甲基三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷中的至少一种；

优选地，以加氢催化剂的干基总重量为基准，Al以三氧化二铝计的含量为62%~85%，优选68%~80%，Ni以氧化镍计的含量为8%~18%，优选9%~15%，钼以三氧化钼计的含量为6%~18%，优选8%~17%，硅以二氧化硅计的含量为0.2%~3%，优选为0.5%~2%。

5、根据权利要求1-4中任意一项所述的加氢催化剂，其中，加氢催化剂中还含有金属助剂，所述金属选自IA、IIA、IIIA、IB和IIB族金属中的至少一种，优选选自Zn、Ga、Mg和Cu的至少一种；

优选地，所述金属助剂为金属有机化合物，更优选为金属锌有机化合物和/或金属镓有机化合物，最优选为三乙基镓、三异丙基镓、三叔丁基镓、乙酰丙酮镓、乙氧基镓、异丙醇镓、二烷基二

硫代磷酸锌和二烷基二硫代氨基甲酸锌中的至少一种。

6、根据权利要求5所述的加氢催化剂，其中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，加氢催化剂中，金属助剂以金属氧化物计的含量为1.5%~7%，优选为2%~5.5%。

7、根据权利要求1-6中任意一项所述的加氢催化剂，其中，
所述加氢催化剂的平均孔径为4~15nm，优选为6~12nm；
优选地，所述加氢催化剂中，0~3nm孔的孔体积占总孔体积的1%~10%，优选为2%~5%。

8、一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括：
采用浸渍法将含硫有机钼化合物负载于镍铝合金，然后进行干燥。

9、根据权利要求8所述的方法，其中，所述含硫有机钼化合物为二烷基二硫代磷酸钼和/或二烷基二硫代氨基甲酸钼；

优选地，所述二烷基二硫代磷酸钼选自二异丙基二硫代磷酸钼、二丁基二硫代磷酸钼、二异辛基二硫代磷酸钼、二异丁基二硫代磷酸钼、二丙基二硫代磷酸钼、二戊基二硫代磷酸钼、二己基二硫代磷酸钼和二庚基二硫代磷酸钼中的至少一种；

优选地，所述二烷基二硫代氨基甲酸钼选自二异丙基二硫代氨基甲酸钼、二丁基二硫代氨基甲酸钼、二戊基二硫代氨基甲酸钼、二己基二硫代氨基甲酸钼、二庚基二硫代氨基甲酸钼和二辛基二硫代氨基甲酸钼中的至少一种。

10、根据权利要求8或9所述的方法，其中，以所述镍铝合金的总量为基准，铝以元素计的含量为50wt%~95wt%，镍以元素计的含量为5wt%~50wt%；优选地，铝以元素计的含量为70wt%~90wt%，镍以元素计的含量为10wt%~30wt%；

优选地，所述镍铝合金的孔容为0.4~1.0 cm³/g，优选孔容为0.5~0.9 cm³/g，平均孔径为4~12nm，优选为6~10nm，其中小于3.0 nm的小孔体积比例不高于20%，优选为5~10%。

11、根据权利要求8-10中任意一项所述的方法，其中，含硫有机钼化合物和镍铝合金的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，钼以三氧化钼计的含量为6%~18%，优选8%~17%。

12、根据权利要求 8-11 中任意一项所述的方法，其中，该方法还包括采用含硅化合物对所述镍铝合金进行硅改性，优选采用有机含硅化合物对所述镍铝合金进行硅改性；

优选地，所述含硅化合物选自烷基硅烷和/或烷氧基硅烷，更优选为烷氧基硅烷；

优选地，所述烷氧基硅烷为甲基三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷和辛基三乙氧基硅烷中的至少一种；

优选地，所述有机硅改性使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，以二氧化硅计的有机硅化合物的含量为 0.2%~3%，优选为 0.5%~2%。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，将所述镍铝合金进行硅改性包括：将所述镍铝合金与含硅化合物接触以进行硅改性；

优选地，所述镍铝合金进行硅改性包括：将所述镍铝合金与气相的含硅化合物进行接触以进行硅改性；

优选地，所述硅改性的条件包括：温度为 160~400℃，优选 180~350℃，时间为 1~10 小时，优选 2~8 小时，气相的含硅化合物的流量为 1~20mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，优选 3~15mL/min·g⁻¹ 镍铝合金；气相的含硅化合物的分压为 0.02~1MPa，优选 0.05~0.5MPa。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中，该方法还包括在所述硅改性之前对所述镍铝合金进行的抽真空处理和/或在所述硅改性之后进行的置换处理；

优选地，所述抽真空处理的条件包括：温度为 50~200℃，优选 80~150℃；真空度为 0.05~1 torr，优选 0.1~0.5 torr；处理的时间为 2~10 小时，优选 4~8 小时；

优选地，所述置换处理采用惰性气体进行，所述置换处理的条件包括：惰性气体的流量为 0.5~5mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，优选 1~4 mL/min·g⁻¹ 镍铝合金，置换时间为 0.5~8 小时，优选 1~4 小时，温度为 100~400℃，优选 150~350℃。

15、根据权利要求 8-14 中任意一项所述的方法，其中，该方法还包括采用浸渍法将金属助剂负载于镍铝合金，所述金属选自 IA、IIA、IIIA、IB 和 IIB 族金属中的至少一种，优选选自 Zn、Ga、Mg 和 Cu 中的至少一种；

优选地，所述金属助剂为金属有机化合物，更优选为三乙基镓、三异丙基镓、三叔丁基镓、乙酰丙酮镓、乙氧基镓、异丙醇镓、二烷基二硫代磷酸锌和二烷基二硫代氨基甲酸锌中的至少一种；

优选地，金属助剂的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的干基总重量为基准，金属助剂以金属氧化物计的含量为 1.5%~7%，优选为 2%~5.5%。

16、根据权利要求 8-15 中任意一项所述的方法，其中，该方法包括将含有含硫有机钼化合物和任选的金属助剂的浸渍液浸渍于镍铝合金，然后进行所述干燥；

优选地，所述浸渍液中的溶剂为有机溶剂，优选选自 C1-C10 的烷烃和/或醇，更优选选自正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、环己烷、乙醇、甲醇和异丙醇中的至少一种；

优选地，所述干燥为真空干燥，更优选所述干燥的条件包括：真空度为 0.5~5torr，优选 1~3torr，干燥的温度为 60~150℃，优选 70~120℃，干燥的时间为 2~120h，优选 4~8h。

17、权利要求 8-16 中任意一项所述的方法制备得到的加氢催化剂。

18、权利要求 1-7 和 17 中任意一项所述的加氢催化剂在油品加氢处理中的应用；优选在油品加氢精制中的应用。

19、一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与权利要求 1-7 和 17 中任意一项所述的加氢催化剂进行接触反应；

优选地，所述油品选自柴油、蜡油和渣油中的至少一种；

优选地，所述油品中氮质量含量为 300~3000μg/g，硫质量含量为 2000~30000μg/g，芳烃含量为 15wt%~80wt%，优选为 30wt%~70wt%；

优选地，所述加氢处理条件包括：反应氢气压力为 2~20MPa，优选 6~16MPa，氢油体积比 200:1~1500:1，优选 500:1~1200:1，体积空速为 0.2~3h⁻¹，优选 0.5~2h⁻¹，反应温度为 240~420℃，优选为 280~400℃。

20、根据权利要求 19 的方法，其中，该方法包括：

(1) 将油品与第一加氢催化剂进行第一加氢反应；

(2) 将第一加氢反应得到的产物与第二加氢催化剂进行第二加氢反应；

其中，所述第一加氢催化剂和第二加氢催化剂中的至少一种选自权利要求 1-6 和 16 中任意一项所述的加氢催化剂；

优选地，所述第一加氢催化剂和第二加氢催化剂各自独立地为权利要求 1-6 和 16 中任意一项

所述的加氢催化剂；

优选地，第一加氢催化剂中的金属助剂为金属锌有机化合物；所述第二加氢催化剂的金属助剂为金属镓有机化合物；

优选地，所述第一加氢反应的反应温度为 280~390℃，第二加氢反应的反应温度为 290~400℃。