

一种加氢处理催化剂、其制造方法及其应用

技术领域

5 本发明涉及一种加氢处理催化剂，特别是一种适用于重质馏分油（特别是柴油）加氢脱硫的加氢处理催化剂。本发明还涉及该加氢处理催化剂的制造方法及其在重质馏分油加氢脱硫（特别是深度加氢脱硫）中作为加氢脱硫催化剂的应用。

背景技术

10 随着当前雾霾污染形势的加剧，汽车尾气越来越受到人们的关注。根据报道，柴油汽车可能是导致这类污染状况的最大元凶。所以，减轻雾霾污染的关键之一，就是要提高柴油油品标准，由此使得柴油深度加氢脱硫技术在当前的形势下变得越来越重要。

柴油中的含硫化合物主要有脂肪族硫化物、硫醚、二苯并噻吩，
15 烷基苯并噻吩和烷基二苯并噻吩等，其中较难脱除的是二苯并噻吩、烷基苯并噻吩和烷基二苯并噻吩等噻吩类化合物（以下将其统称为难脱含硫化合物），尤其以 4,6-二甲基二苯并噻吩和 2,4,6-三甲基二苯并噻吩这类结构复杂且有空间位阻效应的噻吩类化合物最难脱除。柴油深度加氢脱硫的主要目的就是要脱除这类难脱含硫化合物，而这类难
20 脱含硫化合物如果通过常规的加氢脱硫技术，即使在高温高压下也较难脱除。因此，柴油的加氢脱硫（尤其是深度加氢脱硫）在反应机理上必然与常规的加氢脱硫有显著的差异，这就要求在柴油加氢脱硫催化剂的设计上有特殊要求。

不仅是柴油，其他的重质馏分油也存在类似的深度加氢脱硫需求。
25 中国专利 CN99103007.9 公开了一种加氢处理催化剂，含有负载在氧化铝载体上的氧化钨和/或氧化钼、氧化镍和氧化钴。该催化剂具有较低金属含量却具有较高的低温活性，特别适用于轻质油品的加氢脱硫。

中国专利 CN99113281.5 公开了一种加氢处理催化剂，其以氧化铝
30 或含硅氧化铝为载体，以 W、Mo、Ni 为活性组分，并添加了磷助剂。该催化剂显示出显著高的加氢脱氮活性。

这些现有技术的加氢处理催化剂均属于常规的加氢脱硫催化剂，

并不能有效地适用于重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫。因此，现有技术仍旧需要一种加氢处理催化剂，尤其适用于重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫（尤其是深度加氢脱硫）。

发明内容

本发明人在现有技术的基础上经过刻苦的研究发现，当某些活性金属组分在催化剂颗粒中的浓度分布满足特定要求时，可以使所获得的加氢处理催化剂显示出显著提高的重质馏分油（深度）加氢脱硫活性，就可以解决前述问题，并由此完成了本发明。

具体而言，本发明涉及以下方面的内容。

1. 一种加氢处理催化剂，其特征在于，为颗粒状，并且包含多孔性耐熔载体（优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅、氧化硅和氧化铝中的一种或多种，进一步优选氧化铝）和在所述多孔性耐熔载体上负载的活性金属组分A、活性金属组分B、活性金属组分C和任选的助剂组分，其中所述活性金属组分A是Ni，所述活性金属组分B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种，优选选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族非贵金属中的一种或多种，更优选选自Co，所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种，优选选自Mo和W中的一种或多种，更优选Mo，所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种，优选选自氟和磷中的一种或多种，更优选磷，

其中，

所述活性金属组分A的浓度分布满足以下条件（I）或（II）之一，
 （I）在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布，
 （II）在每个所述催化剂颗粒的横截面上，同时满足如下的关系式

（1）和（2）：

关系式（1）： $C^A_{out} > C^A_{1/2} > 1$ ，优选 $C^A_{out} > C^A_{1/4} > C^A_{1/2} > 1$ ，更优选 $C^A_{out} > C^A_{opt} > 1$ ，更优选 $C^A_{out} / C^A_{1/2} = 1.5-2.6$ ，优选为1.7-2.5，进一步优选 $C^A_{out} / C^A_{1/4} = 1.2-1.8$ ，优选为1.3-1.7，进一步优选 $C^A_{1/4} / C^A_{1/2} = 1.1-1.7$ ，

优选为 1.2-1.6,

关系式 (2): $C_{out}^A \geq 1.5$, 优选 $C_{out}^A \geq 2.0$, 更优选 $C_{out}^A \geq 2.4$, 但是 $C_{out}^A \leq 5.0$, 优选 $C_{out}^A \leq 4.0$,

其中 C_{out}^A 是所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面的最外
 5 缘上任意位置点 P_A 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的
 横截面上中心点处的浓度的比值, 设在所述催化剂颗粒的横截面上连接
 所述中心点与所述位置点 P_A 的直线线段的长度是 L_A , $C_{1/2}^A$ 是所述活
 性金属组分 A 在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(1/2)L_A$ 处的浓度
 与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的
 10 比值, $C_{1/4}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上距离所述位置点
 P_A 为 $(1/4)L_A$ 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面
 上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线
 段上距离所述位置点 P_A 为 $(3/4)L_A$ 处的浓度与所述活性金属组分 A 在
 该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^A 是所述活性金属
 15 组分 A 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置
 点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中
 心点处的浓度的比值,

并且, 所述活性金属组分 B 的浓度分布满足以下条件 (III) 或 (IV)
 之一,

20 (III) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

(IV) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系
 式 (3) 和 (4):

关系式 (3): $C_{out}^B < C_{1/2}^B < 1$, 优选 $C_{out}^B < C_{1/4}^B < C_{1/2}^B < C_{3/4}^B < 1$, 更优
 选 $C_{out}^B < C_{opt}^B < 1$, 更优选 $C_{out}^B / C_{1/2}^B = 0.2-0.8$, 优选为 0.2-0.7, 进一步
 25 优选 $C_{out}^B / C_{1/4}^B = 0.3-0.9$, 优选为 0.3-0.85, 进一步优选
 $C_{1/4}^B / C_{1/2}^B = 0.4-0.9$, 优选为 0.4-0.87,

关系式 (4): $C_{out}^B \leq 0.80$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.70$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.68$, 优选
 $C_{out}^B \leq 0.60$, 但是 $C_{out}^B \geq 0.10$, 优选 $C_{out}^B \geq 0.20$,

其中 C_{out}^B 是所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面的最外
 30 缘上任意位置点 P_B 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的
 横截面上中心点处的浓度的比值, 设在所述催化剂颗粒的横截面上连接
 所述中心点与所述位置点 P_B 的直线线段的长度是 L_B , $C_{1/2}^B$ 是所述活性

金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(1/2)L_B$ 处的浓度与
所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比
值, $C_{1/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B
为 $(1/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上
5 中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段
上距离所述位置点 P_B 为 $(3/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催
化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^B 是所述活性金属组
分 B 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点
 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心
10 点处的浓度的比值,

前提是, 所述活性金属组分 A 的浓度分布和所述活性金属组分 B
的浓度分布不同时满足前述条件 (I) 和 (III),

优选的是, 所述活性金属组分 A 的浓度分布满足前述条件 (II),
同时所述活性金属组分 B 的浓度分布满足前述条件 (IV)。

15 2. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂, 其比表面积 (BET
法) 为 $100 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选 $120 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 (BET法) 为 $0.20 \sim$
 0.60 ml/g , 优选 $0.20 \sim 0.50 \text{ ml/g}$ 。

3. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂, 其中以所述催化剂
的重量为基准, 所述多孔性耐熔载体的含量为 $45 \sim 89 \text{ wt}\%$ 、 $46 \sim 87 \text{ wt}\%$
20 % 或者 $55 \sim 85 \text{ wt}\%$, 优选余量; 所述活性金属组分 A (以 NiO 为计) 的
含量为 $1 \sim 8 \text{ wt}\%$; 所述活性金属组分 B (以其相应的氧化物为计, 比如
Co 以 CoO 为计) 的含量最低为 $0.5 \text{ wt}\%$ 、 $1 \text{ wt}\%$ 或者 $1.5 \text{ wt}\%$, 最高为 $6 \text{ wt}\%$
或 $8 \text{ wt}\%$; 所述活性金属组分 C (以其相应的氧化物为计) 的含量为 $6 \sim$
 $60 \text{ wt}\%$, 优选 $6 \sim 40 \text{ wt}\%$, 特别是 Mo (以 MoO_3 为计) 的含量最低是 $6 \text{ wt}\%$ 、
25 $8 \text{ wt}\%$ 或者 $10 \text{ wt}\%$, 最高为 $26 \text{ wt}\%$ 、 $32 \text{ wt}\%$ 或者 $40 \text{ wt}\%$, 和/或, W (以
 WO_3 为计) 的含量是 $6 \sim 28 \text{ wt}\%$; 以及所述助剂组分 (以元素为计) 的
含量为 $30 \text{ wt}\%$ 以下, 优选 $20 \text{ wt}\%$ 以下, 特别是磷 (以 P_2O_5 为计) 的含量
为 $1 \sim 6 \text{ wt}\%$ 。

4. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂, 其中所述活性金属
30 组分 C 是 Mo, 其中所述 Mo 的浓度分布满足以下条件 (V) 或 (VI)
之一,

(V) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

(VI) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (5) 和 (6):

关系式 (5): $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < 1$, 优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/4}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < C_{3/4}^{\text{Mo}} < 1$, 更优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{\text{opt}}^{\text{Mo}} < 1$,

5 关系式 (6): $0.08 \leq C_{\text{out}}^{\text{Mo}} \leq 0.70$,

其中 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_{Mo} 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_{Mo} 的直线线段的长度是 L_{Mo} , $C_{1/2}^{\text{Mo}}$ 是
10 所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/2)L_{\text{Mo}}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/4)L_{\text{Mo}}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^{\text{Mo}}$ 是所述活性
15 金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(3/4)L_{\text{Mo}}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{\text{opt}}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo}) 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,

20 或者,

所述活性金属组分 C 是 Mo 和 W 的组合, 其中所述 Mo 的浓度分布满足以下条件 (V) 或 (VI) 之一, 而所述 W 的浓度分布满足以下条件 (VII) 或 (VIII) 之一,

(V) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

25 (VI) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (5) 和 (6):

关系式 (5): $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < 1$, 优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/4}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < C_{3/4}^{\text{Mo}} < 1$, 更优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{\text{opt}}^{\text{Mo}} < 1$,

关系式 (6): $0.08 \leq C_{\text{out}}^{\text{Mo}} \leq 0.70$,

30 其中 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_{Mo} 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上

连接所述中心点与所述位置点 P_{Mo} 的直线线段的长度是 L_{Mo} , $C_{1/2}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/2)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(3/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo}) 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,

(VII) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

(VIII) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (7) 和 (8):

关系式 (7): $C_{out}^W > C_{1/2}^W > 1$, 优选 $C_{out}^W > C_{1/4}^W > C_{1/2}^W > C_{3/4}^W > 1$, 更优选 $C_{out}^W > C_{opt}^W > 1$,

关系式 (8): $7.0 \geq C_{out}^W \geq 1.2$,

其中 C_{out}^W 是所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_W 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_W 的直线线段的长度是 L_W , $C_{1/2}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/2)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(3/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^W 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_W) 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

5. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂, 其中根据所述关系

式(1), 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_A 至所述中心点, 所述活性金属组分 A 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐降低, 优选满足如下的关系式(1'), 前提是当 $(d_{2A}-d_{1A})/L_A$ 为 5% 以下 (优选 2% 以下, 更优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下) 时, $C_{opt-1}^A > 90\% C_{opt-2}^A$

5 (优选 $C_{opt-1}^A > 95\% C_{opt-2}^A$, 更优选 $C_{opt-1}^A > 98\% C_{opt-2}^A$) 成立, 更优选所述关系式(1)为如下的关系式(1'),

关系式(1'): $C_{out}^A > C_{opt-1}^A > C_{opt-2}^A > 1$,

其中, C_{opt-1}^A 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 opt-1 (不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt-2}^A 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 opt-2 (不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 d_{1A} , 而所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 d_{2A} , 则 $d_{1A}/d_{2A} < 1$,

或者,

根据所述关系式(3), 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_B 至所述中心点, 所述活性金属组分 B 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加, 优选满足如下的关系式(3'), 前提是当 $(d_{2B}-d_{1B})/L_B$ 为 5% 以下 (优选 2% 以下, 更优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下) 时, $C_{opt-1}^B < 110\% C_{opt-2}^B$ (优选 $C_{opt-1}^B < 105\% C_{opt-2}^B$, 更优选 $C_{opt-1}^B < 102\% C_{opt-2}^B$) 成立, 更优选所述关系式(3)为如下的关系式(3'),

关系式(3'): $C_{out}^B < C_{opt-1}^B < C_{opt-2}^B < 1$,

其中, C_{opt-1}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-1 (不包括所述中心点和所述位置点 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt-2}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-2 (不包括所述中心点和所述位置点 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 d_{1B} , 而所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 d_{2B} , 则 $d_{1B}/d_{2B} < 1$ 。

6. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂, 其中在所述催化剂

颗粒的最外表面上, 所述活性金属组分A的浓度与所述活性金属组分C的浓度的比值(优选Ni的浓度与Mo的浓度的比值、Ni的浓度与W的浓度的比值或者Ni的浓度与(W+Mo)的浓度的比值)为0.22~0.80, 优选0.30~0.70, 和/或, 在所述催化剂颗粒的中心点处, 所述活性金属组分B的浓度与所述活性金属组分C的浓度的比值(优选Co的浓度与Mo的浓度的比值)为0.20~0.78, 优选0.25~0.65。

7. 一种加氢处理催化剂的制造方法, 至少包括以下步骤:

(1-1) 采用不饱和浸渍法, 在颗粒状的多孔性耐熔载体(优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种, 更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种, 进一步优选氧化铝)上负载吸附剂I, 并任选同时负载碳原子数为1~5的有机醇(特别是一元或多元醇, 优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种), 其中所述吸附剂I选自碳原子数为2~15的有机羧酸(特别是一元或多元羧酸, 优选二元羧酸)及其铵盐中的一种或多种, 优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种, 所述吸附剂I的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%, 所述有机醇的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%,

(1-2) 在步骤(1-1)获得的产物上负载活性金属组分B、任选的活性金属组分C和任选的助剂组分, 其中所述活性金属组分B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种, 优选Co, 所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种, 优选选自Mo和W中的一种或多种, 更优选Mo, 所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种, 优选选自氟和磷中的一种或多种, 更优选磷, 和

(1-3) 在步骤(1-1)开始之前和/或在步骤(1-2)结束之后, 在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分A、任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分, 其中所述活性金属组分A是Ni,

前提是通过步骤(1-2)和步骤(1-3)中的至少一方(优选通过步

骤（1-2）和步骤（1-3）的组合）来负载所述活性金属组分 C，
或者，

至少包括以下步骤：

（2-1）采用饱和浸渍法或过量浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体（优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，进一步优选氧化铝）上负载吸附剂II，其中所述吸附剂II选自数均分子量Mn（GPC法测量）为400~10000的多元醇，优选选自数均分子量Mn（GPC法测量）为1000~8000的多元醇，更优选选自数均分子量Mn（GPC法测量）为1000~8000的聚醚二醇（特别是聚乙二醇），所述吸附剂II的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%；

（2-2）在步骤（2-1）获得的产物上负载活性金属组分 A、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分，其中所述活性金属组分 A 是 Ni，所述活性金属组分 C 选自元素周期表中第 VIB 族金属中的一种或多种，优选选自 Mo 和 W 中的一种或多种，更优选 Mo，所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种，优选选自氟和磷中的一种或多种，更优选磷，和

（2-3）在步骤（2-1）开始之前和/或在步骤（2-2）结束之后，在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 B、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分，其中所述活性金属组分 B 选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族金属中的一种或多种，优选 Co，

前提是通过步骤（2-2）和步骤（2-3）中的至少一方（优选通过步骤（2-2）和步骤（2-3）的组合）来负载所述活性金属组分 C，

或者，

至少包括以下步骤：

（3-1）采用不饱和浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体（优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第 II 族、第 III 族和第 IV 族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，进一步优

选氧化铝)上负载吸附剂 I, 并任选同时负载碳原子数为 1~5 的有机醇(特别是一元或多元醇, 优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种), 其中所述吸附剂 I 选自碳原子数为 2~15 的有机羧酸(特别是一元或多元羧酸, 优选二元羧酸)及其铵盐中的一种或多种, 优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种, 所述吸附剂 I 的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1~10wt%, 所述有机醇的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1~10wt%,

10 (3-2) 在步骤(3-1)获得的产物上负载活性金属组分 B、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分, 其中所述活性金属组分 B 选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族金属中的一种或多种, 优选 Co, 所述活性金属组分 C 选自元素周期表中第 VIB 族金属中的一种或多种, 优选选自 Mo 和 W 中的一种或多种, 更优选 Mo, 所述助剂组分选自
15 氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种, 优选选自氟和磷中的一种或多种, 更优选磷,

(3-3) 采用饱和浸渍法或过量浸渍法, 在步骤(3-2)获得的产物上负载吸附剂 II, 其中所述吸附剂 II 选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 400~10000 的多元醇, 优选选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为
20 1000~8000 的多元醇, 更优选选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 1000~8000 的聚醚二醇(特别是聚乙二醇), 所述吸附剂 II 的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1~10wt%;

(3-4) 在步骤(3-3)获得的产物上负载活性金属组分 A、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分, 其中所述活性金属组分
25 A 是 Ni, 和

(3-5) 任选在步骤(3-1)开始之前、在步骤(3-2)结束之后但在步骤(3-3)开始之前和/或在步骤(3-4)结束之后, 在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分,

前提是通过步骤(3-2)、步骤(3-4)和步骤(3-5)中的至少一方
30 (优选通过步骤(3-2)和步骤(3-4)的组合)来负载所述活性金属组分 C,

或者,

至少包括以下步骤:

(4-1) 采用饱和浸渍法或过量浸渍法, 在颗粒状的多孔性耐熔载体 (优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自元素周期表中第II族、第
5 III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种, 更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种, 进一步优选氧化铝) 上负载吸附剂II, 其中所述吸附剂II选自数均分子量Mn (GPC法测量) 为400~10000的多元醇, 优选选自数均分子量Mn (GPC法测量) 为1000~8000的多元醇, 更优选选自数均分子量Mn
10 (GPC法测量) 为1000~8000的聚醚二醇 (特别是聚乙二醇), 所述吸附剂II的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%;

(4-2) 在步骤(4-1)获得的产物上负载活性金属组分A、任选的活性金属组分C和任选的助剂组分, 其中所述活性金属组分A是Ni, 所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种,
15 优选选自Mo和W中的一种或多种, 更优选Mo, 所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种, 优选选自氟和磷中的一种或多种, 更优选磷,

(4-3) 采用不饱和浸渍法, 在步骤(4-2)获得的产物上负载吸附剂I, 并任选同时负载碳原子数为1~5的有机醇 (特别是一元或多元
20 醇, 优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种), 其中所述吸附剂I选自碳原子数为2~15的有机羧酸 (特别是一元或多元羧酸, 优选二元羧酸) 及其铵盐中的一种或多种, 优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、
25 环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种, 所述吸附剂I的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%, 所述有机醇的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%,

(4-4) 在步骤(4-3)获得的产物上负载活性金属组分B、任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分, 其中所述活性金属组分
30 B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种, 优选Co, 和

(4-5) 任选在步骤(4-1)开始之前、在步骤(4-2)结束之后但

在步骤（4-3）开始之前和/或在步骤（4-4）结束之后，在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分，

前提是通过步骤（4-2）、步骤（4-4）和步骤（4-5）中的至少一方（优选通过步骤（4-2）和步骤（4-4）的组合）来负载所述活性金属组分 C。

8. 按照前述任一方面所述的制造方法，还包括以下步骤至少之一：

（I）在步骤（1-1）结束之后但在步骤（1-2）开始之前，将所获得的产物养生0.5~8h（优选0.5~6h）或者不经过养生，然后/或者在温度60~250℃（优选100~200℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（II）在步骤（1-2）结束之后但在步骤（1-3）开始之前，将所获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）和在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（III）在步骤（1-3）结束之后，将所获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）和在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（IV）在步骤（2-1）结束之后但在步骤（2-2）开始之前，将所获得的产物养生1~12h（优选4~12h），然后/或者在温度60~250℃（优选100~200℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（V）在步骤（2-2）结束之后但在步骤（2-3）开始之前，将所获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）和在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（VI）在步骤（2-3）结束之后，将所获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）和在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

（VII）在步骤（3-1）结束之后但在步骤（3-2）开始之前，将所获得的产物养生0.5~8h（优选0.5~6h）或者不经过养生，然后/或者在温度60~250℃（优选100~200℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）的步骤；

(VIII) 在步骤(3-2)结束之后但在步骤(3-3)开始之前, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- 5 (IX) 在步骤(3-3)结束之后但在步骤(3-4)开始之前, 将所获得的产物养生1~12h(优选4~12h), 然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- (X) 在步骤(3-4)结束之后但在步骤(3-5)开始之前, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- (XI) 在步骤(3-5)结束之后, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤,

(XII) 在步骤(4-1)结束之后但在步骤(4-2)开始之前, 将所获得的产物养生1~12h(优选4~12h), 然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- (XIII) 在步骤(4-2)结束之后但在步骤(4-3)开始之前, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- (IXV) 在步骤(4-3)结束之后但在步骤(4-4)开始之前, 将所获得的产物养生0.5~8h(优选0.5~6h)或者不经过养生, 然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

- (XV) 在步骤(4-4)结束之后但在步骤(4-5)开始之前, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(XVI) 在步骤(4-5)结束之后, 将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生, 在温度70~200℃(优选100~160℃)下

干燥0.5~20h（优选1~6h）和在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）的步骤。

9. 按照前述任一方面所述的制造方法，其中所述活性金属组分 C 包括 Mo，并且通过选自步骤（1-2）和步骤（1-3）的组合、步骤（2-3）和步骤（2-2）的组合、步骤（3-2）和步骤（3-4）的组合或者步骤（4-4）和步骤（4-2）的组合来负载所述 Mo，并且在所述组合中，前一步骤的 Mo 负载量与后一步骤的 Mo 负载量的摩尔比例为 0.4~2.5: 1，优选 0.4~2.0: 1。

10. 按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂或者按照前述任一方面所述的制造方法制造的加氢处理催化剂在重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫中作为加氢脱硫催化剂的应用。

11. 一种重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫方法，包括使该重质馏分油的进料与按照前述任一方面所述的加氢处理催化剂或者按照前述任一方面所述的制造方法制造的加氢处理催化剂在加氢脱硫条件下接触的步骤。

技术效果

根据本发明的加氢处理催化剂，通过使加氢脱芳活性较高的活性金属组分（比如Ni，配合Mo、W或Mo+W）在催化剂颗粒中越接近表面越相对高浓度分布，或者使加氢脱硫活性较高的活性金属组分（比如Co，配合Mo）在催化剂颗粒中越接近中心越相对高浓度分布，或者两种分布方式的组合，能够显示出显著提高的重质馏分油（深度）加氢脱硫活性。

虽然其反应机理目前尚未明确，但在不受任何理论束缚的情况下，本发明的发明人认为，重质馏分油中的难脱含硫化合物在与本发明的加氢处理催化剂（颗粒）接触时，在该催化剂颗粒的近表面处发生加氢脱芳反应，新鲜生成的加氢脱芳反应产物（被破除空间位阻）随即通过扩散而进入该催化剂颗粒的内部进一步发生加氢脱硫反应，由此在一个（每个）催化剂颗粒上顺次进行难脱含硫化合物的加氢脱芳反应和加氢脱硫反应（以下有时也称为接力式加氢反应），从而将其从重质馏分油中快速脱除。另外，根据本发明的加氢处理催化剂，顺应该接力式加氢反应的反应次序，通过使加氢脱芳活性较高的活性金属

组分在催化剂颗粒中越接近表面越相对高浓度分布，或者使（直接）加氢脱硫活性较高的活性金属组分在催化剂颗粒中越接近中心越相对高浓度分布，或者两种分布方式的组合，可以促使该接力式加氢反应以更为高效的方式进行，由此使得本发明的加氢处理催化剂尤其是在脱除这类难脱含硫化化合物时表现出更高的效能。

附图说明

图1示意了本发明加氢处理催化剂颗粒的切割方式。其中。图1(a)示意了球形催化剂颗粒的切割方式，图1(b)示意了柱状催化剂颗粒的切割方式，图1(c)示意了通过该切割方式所获得的横截面以及该横截面上的各位置点，图中out代表该横截面的最外缘上的任意位置点，1/4代表1/4位置点，1/2代表1/2位置点，3/4代表3/4位置点，并且center代表中心点。

图2至图5是本申请说明书的实施例中获得的催化剂颗粒中活性金属组分A(Ni)和活性金属组分B(Co)在该颗粒横截面上的浓度分布图。其中，横坐标是该横截面上的各位置点，纵坐标是某一位置点处的浓度值与该颗粒横截面上中心点处的浓度值的比值。在此，图2对应实施例I-2所得的催化剂C4，图3对应实施例II-1所得的催化剂C1，图4对应实施例III-1所得催化剂C3，并且图5对应实施例IV-2所得催化剂C6。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”、“常规已知”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包

括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

在本说明书的上下文中，术语“不饱和浸渍法”适用本领域最常规的理解方式，指的是在进行浸渍时，浸渍用润湿液（也称为浸渍液或润湿液）的体积小于被浸渍对象（比如载体颗粒等）的饱和吸液量。比如按照体积计，对于给定质量的被浸渍对象（比如载体颗粒等）而言，该润湿液的体积与该被浸渍对象的饱和吸液量（换算为体积）之比一般为 0.01~0.6: 1，优选 0.02~0.4: 1。该不饱和浸渍法一般在常温常压下进行，但有时根据需要也可以在加热、减压或加压下进行，并没有特别的限定。

在本说明书的上下文中，术语“饱和浸渍法”（也称为等体积浸渍法）适用本领域最常规的理解方式，指的是在进行浸渍时，浸渍用润湿液（也称为浸渍液或润湿液）的体积（基本上）等于被浸渍对象（比如载体颗粒等）的饱和吸液量。比如按照体积计，对于给定质量的被浸渍对象（比如载体颗粒等）而言，该润湿液的体积与该被浸渍对象的饱和吸液量（换算为体积）之比一般为 0.9~1.1: 1，优选 0.95~1.05: 1。该饱和浸渍法一般在常温常压下进行，但有时根据需要也可以在加热、减压或加压下进行，并没有特别的限定。

在本说明书的上下文中，术语“过量浸渍法”适用本领域最常规的理解方式，指的是在进行浸渍时，浸渍用润湿液（也称为浸渍液或润湿液）的体积大于被浸渍对象（比如载体颗粒等）的饱和吸液量。比如按照体积计，对于给定质量的被浸渍对象（比如载体颗粒等）而言，该润湿液的体积与该被浸渍对象的饱和吸液量（换算为体积）之比一般为 1.5~15: 1，优选 5~10: 1。该过量浸渍法一般在常温常压下进行，但有时根据需要也可以在加热、减压或加压下进行，并没有特别的限定。

在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份

数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

根据本发明，涉及一种加氢处理催化剂。该加氢处理催化剂为颗粒状，并且包含多孔性耐熔载体和在该多孔性耐熔载体上负载的活性金属组分A、活性金属组分B和活性金属组分C。在所述多孔性耐熔载体上还任选进一步负载了助剂组分。

根据本发明优选的是，在一个所述催化剂颗粒中同时包含所述多孔性耐熔载体、所述活性金属组分A、所述活性金属组分B和所述活性金属组分C，以及任选的所述助剂组分（如果存在的话）。

根据本发明，所述加氢处理催化剂是（实心）颗粒状的，而不是粉末等无定形状态。作为所述颗粒的形状，可以举出本领域加氢处理催化剂常规使用的各种形状，比如可以进一步举出球形和柱状。作为所述球形，比如可以举出圆球形和椭球形等；作为所述柱状，比如可以举出圆柱状、方柱状和异型截面（比如三叶草、四叶草等）柱状等。

在本说明书的上下文中，所谓“催化剂颗粒的横截面”指的是沿着一个催化剂颗粒的最小尺寸方向通过其形状的几何中心切割后暴露的整个表面。比如，在所述催化剂颗粒为球形时，所述横截面指的是沿着该球的半径或短轴方向通过其球心切割后暴露的整个表面（比如参见图1（a））。或者，在所述催化剂颗粒为柱状时，所述横截面指的是垂直于该柱的长度尺寸方向通过该长度尺寸的中心点切割后暴露的整个表面（比如参见图1（b））。

在本说明书的上下文中，将所述暴露表面的外周称为该横截面的最外缘，将所述几何中心（比如前述的球心或长度尺寸的中心点）称为该横截面上的中心点。

根据本发明，所述活性金属组分A是Ni。该活性金属组分A一般以镍氧化物（比如NiO）的形式存在于所述载体上。

根据本发明，所述活性金属组分B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种，优选除Ni以外的其他第VIII族非贵金属中的一种或多种，最优选Co。该活性金属组分B一般以其相应金属氧化物（比如CoO）的形式存在于所述载体上。

根据本发明，所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种，优选选自Mo和W中的一种或多种，更优选Mo。该活

性金属组分C一般以其相应金属氧化物（比如 MoO_3 和 WO_3 ）的形式存在于所述载体上。

根据本发明，所述助剂组分是任选的，并且选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种，优选选自氟和磷中的一种或多种，更优选磷（P）。

根据本发明，所述多孔性耐熔载体优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，最优选氧化铝。

根据本发明，所述多孔性耐熔载体优选含有氧化铝作为必要组分。

根据本发明，所述加氢处理催化剂的比表面积（BET法）一般为 $100 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $120 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ ，并且孔容（BET法）一般为 $0.20 \sim 0.60 \text{ ml/g}$ ，优选 $0.20 \sim 0.50 \text{ ml/g}$ 。

根据本发明，在所述加氢处理催化剂中，以所述催化剂的重量为基准，所述活性金属组分A（以 NiO 为计）的含量一般为 $1 \sim 8 \text{ wt}\%$ ，优选 $1.5 \sim 6.0 \text{ wt}\%$ 。

根据本发明，在所述加氢处理催化剂中，以所述催化剂的重量为基准，所述活性金属组分B（以其相应的氧化物为计，比如Co以 CoO 为计）的含量最低一般为 $0.5 \text{ wt}\%$ 、 $1 \text{ wt}\%$ 或者 $1.5 \text{ wt}\%$ ，最高一般为 $6 \text{ wt}\%$ 或 $8 \text{ wt}\%$ 。

根据本发明，在所述加氢处理催化剂中，以所述催化剂的重量为基准，所述活性金属组分C（以其相应的氧化物为计）的含量（总含量）一般为 $6 \sim 60 \text{ wt}\%$ ，优选 $6 \sim 40 \text{ wt}\%$ 。特别地，在所述活性金属组分C包括Mo时，以所述催化剂的重量为基准，所述Mo（以 MoO_3 为计）的含量一般最低是 $6 \text{ wt}\%$ 、 $8 \text{ wt}\%$ 或者 $10 \text{ wt}\%$ ，最高一般为 $26 \text{ wt}\%$ 、 $32 \text{ wt}\%$ 或者 $40 \text{ wt}\%$ 。在所述活性金属组分C包括W时，以所述催化剂的重量为基准，所述W（以 WO_3 为计）的含量一般是 $6 \sim 28 \text{ wt}\%$ ，优选 $8 \sim 26 \text{ wt}\%$ 。

根据本发明，在所述加氢处理催化剂中，以所述催化剂的重量为基准，所述助剂组分（以元素为计）的含量一般为 $30 \text{ wt}\%$ 以下，优选 $20 \text{ wt}\%$ 以下。特别地，在所述助剂组分包括磷时，以所述催化剂的重量为基准，所述磷（以 P_2O_5 为计）的含量一般为 $1 \sim 6 \text{ wt}\%$ ，优选 $1 \sim 5 \text{ wt}\%$ 。

在所述助剂组分包括氟时，以所述催化剂的重量为基准，所述氟（以F为计）的含量一般为1~6wt%，优选1~5wt%。

根据本发明，在所述加氢处理催化剂中，以所述催化剂的重量为基准，所述多孔性耐熔载体的含量一般为45~89wt%或46~87wt%，
5 有时可以为55~85wt%，优选余量。

根据本发明，这些活性金属组分A、B和C以及助剂组分的前述含量可采用本领域常规的方法进行测量，比如X射线荧光光谱法等。

根据本发明，所述活性金属组分A的浓度分布满足以下条件（I）或（II）之一。

10 条件（I）：在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布。

条件（II）：在每个所述催化剂颗粒的横截面上，同时满足如下的关系式（1）和（2）：

关系式（1）： $C_{out}^A > C_{1/2}^A > 1$ 。

关系式（2）： $C_{out}^A \geq 1.5$ 。

15 根据本发明， C_{out}^A 是所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_A （随机任意选取的位置点）处的浓度与所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值，设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_A 的直线线段的长度是 L_A （不需要特定计量单位）， $C_{1/2}^A$ 是所述活性金属
20 组分A在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(1/2)L_A$ 处（也称为1/2位置点，以下类似理解）的浓度与所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值， $C_{1/4}^A$ 是所述活性金属组分A在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(1/4)L_A$ 处（也称为1/4位置点，以下类似理解）的浓度与所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截
25 面上中心点处的浓度的比值， $C_{3/4}^A$ 是所述活性金属组分A在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(3/4)L_A$ 处（也称为3/4位置点，以下类似理解）的浓度与所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值， C_{opt}^A 是所述活性金属组分A在所述直线线段上任意位置点（即，在所述直线线段上随机任意选取的位置点，但不包括
30 所述中心点和所述位置点 P_A ）处的浓度与所述活性金属组分A在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

根据本发明，上述条件（I）中，所谓“在每个所述催化剂颗粒的横

截面上基本上均匀分布”指的是所述活性金属组分 A 在每个所述催化剂颗粒的整个横截面上的浓度分布是均匀一致的，但允许存在对于本领域技术人员而言可以容忍或可以忽略或者对于本领域的技术发展水平而言不可避免的浓度分布波动（偏差）。举例而言，比如，此时 C_{out}^A 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内且 C_{opt}^A 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内，优选 C_{out}^A 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内且 C_{opt}^A 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内。该浓度分布波动并不影响本发明预期目的的实现，是可以接受的，并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明，作为所述关系式 (1)，优选 $C_{out}^A > C_{1/4}^A > C_{1/2}^A > C_{3/4}^A > 1$ ，更优选 $C_{out}^A > C_{opt}^A > 1$ 。

10 根据本发明，作为所述关系式 (1)，更优选 $C_{out}^A / C_{1/2}^A = 1.5-2.6$ ，优选为 1.7-2.5。

根据本发明，作为所述关系式 (1)，更优选 $C_{out}^A / C_{1/4}^A = 1.2-1.8$ ，优选为 1.3-1.7。

15 根据本发明，作为所述关系式 (1)，更优选 $C_{1/4}^A / C_{1/2}^A = 1.1-1.7$ ，优选为 1.2-1.6。

根据本发明，优选 $C_{out}^A \geq 2.0$ ，更优选 $C_{out}^A \geq 2.4$ 。

根据本发明，一般而言， $C_{out}^A \leq 5.0$ ，优选 $C_{out}^A \leq 4.0$ 。

20 根据本发明一个进一步优选的实施方式，根据所述关系式 (1)，优选在每个所述催化剂颗粒的横截面上，从所述位置点 P_A 至所述中心点，所述活性金属组分 A 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐降低。

25 根据本发明，所谓“活性金属组分 A 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐降低”指的是所述活性金属组分 A 的浓度分布沿着所述直线线段在从所述位置点 P_A 至所述中心点的整个区间内（总体上）呈现逐渐降低的趋势，但允许存在一个或多个局部区间；在该局部区间内，所述活性金属组分 A 的浓度分布沿着所述直线线段呈现出不同的趋势（比如维持恒定和/或逐渐增加和/或无序状态）。前提是，这类局部区间的存在对于本领域技术人员而言是可以容忍或可以忽略的，或者对于本领域的技术发展水平而言是不可避免的，而且这些局部区间的存在并不影响本领域技术人员将所述活性金属组分 A 在所述整个区间内的浓度分布依然判定为“（总体上）呈现逐渐降低的趋势”。另外，该局部区间的存在并不影响本发明预期目的的实现，是可以接受的，并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明, 根据该进一步优选的实施方式, 作为所述关系式(1), 举例而言, 优选满足如下的关系式(1'), 前提是当位置点 opt-1 和位置点 opt-2 足够接近时, 比如 $(d2_A - d1_A)/L_A$ 的计算值非常小, 比如为 5% 以下, 优选 2% 以下, 更优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下时, 允许关系式

5 $C_{opt-1}^A > 90\% C_{opt-2}^A$ (优选 $C_{opt-1}^A > 95\% C_{opt-2}^A$, 更优选 $C_{opt-1}^A > 98\% C_{opt-2}^A$) 成立, 此时不必然满足关系式 $C_{opt-1}^A > C_{opt-2}^A$ 。

关系式(1'): $C_{out}^A > C_{opt-1}^A > C_{opt-2}^A > 1$ 。

根据本发明, C_{opt-1}^A 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 opt-1 (即, 在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-1, 但不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt-2}^A 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 opt-2 (即, 在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-2, 但不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心

10 点处的浓度的比值, 设所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_A$, 而所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_A$, 则 $d1_A/d2_A < 1$ 。

根据本发明, 在最优选(理想)的情况下, 所述关系式(1)更优选关系式(1'), 即 $C_{out}^A > C_{opt-1}^A > C_{opt-2}^A > 1$ 。

20 根据本发明, 所述活性金属组分 B 的浓度分布满足以下条件(III)或(IV)之一。

条件(III): 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布。

条件(IV): 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式(3)和(4):

25 关系式(3): $C_{out}^B < C_{1/2}^B < 1$ 。

关系式(4): $C_{out}^B \leq 0.80$ 。

根据本发明, C_{out}^B 是所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_B (随机任意选取的位置点) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_B 的直线线段的长度是 L_B (不需要特定计量单位), $C_{1/2}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(1/2)L_B$ 处的浓度与所述活性金

30

属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(1/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(3/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 (即, 在所述直线线段上随机任意选取的位置点, 但不包括所述中心点和所述位置点 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

根据本发明, 上述条件 (III) 中, 所谓“在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布”指的是所述活性金属组分 B 在每个所述催化剂颗粒的整个横截面上的浓度分布是均匀一致的, 但允许存在对于本领域技术人员而言可以容忍或可以忽略或者对于本领域的技术发展水平而言不可避免的浓度分布波动 (偏差)。举例而言, 比如, 此时 C_{out}^B 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内且 C_{opt}^B 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内, 优选 C_{out}^B 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内且 C_{opt}^B 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内。该浓度分布波动并不影响本发明预期目的的实现, 是可以接受的, 并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明, 作为所述关系式 (3), 优选 $C_{out}^B < C_{1/4}^B < C_{1/2}^B < C_{3/4}^B < 1$, 更优选 $C_{out}^B < C_{opt}^B < 1$ 。

根据本发明, 作为所述关系式 (3), 更优选 $C_{out}^B / C_{1/2}^B = 0.2-0.8$, 优选为 $0.2-0.7$ 。

根据本发明, 作为所述关系式 (3), 更优选 $C_{out}^B / C_{1/4}^B = 0.3-0.9$, 优选为 $0.3-0.85$ 。

根据本发明, 作为所述关系式 (3), 更优选 $C_{1/4}^B / C_{1/2}^B = 0.4-0.9$, 优选为 $0.4-0.87$ 。

根据本发明, 优选 $C_{out}^B \leq 0.70$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.68$, 更优选 $C_{out}^B \leq 0.60$ 。

根据本发明, 一般而言, $C_{out}^B \geq 0.10$, 优选 $C_{out}^B \geq 0.20$ 。

根据本发明一个进一步优选的实施方式, 根据所述关系式 (3), 优选在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_B 至所述中心点, 所述活性金属组分 B 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加。

根据本发明, 所谓“活性金属组分 B 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加”指的是所述活性金属组分 B 的浓度分布沿着所述直线线段

在从所述位置点 P_B 至所述中心点的整个区间内（总体上）呈现逐渐增加的趋势，但允许存在一个或多个局部区间；在该局部区间内，所述活性金属组分 B 的浓度分布沿着所述直线线段呈现出不同的趋势（比如维持恒定和/或逐渐降低和/或无序状态）。前提是，这类局部区间的存在对于本领域技术人员而言是可以容忍或可以忽略的，或者对于本领域的技术发展水平而言是不可避免的，而且这些局部区间的存在并不影响本领域技术人员将所述活性金属组分 B 在所述整个区间内的浓度分布依然判定为“（总体上）呈现逐渐增加的趋势”。另外，该局部区间的存在并不影响本发明预期目的的实现，是可以接受的，并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明，根据该进一步优选的实施方式，作为所述关系式 (3)，举例而言，优选满足如下的关系式 (3')，前提是当位置点 opt-1 和位置点 opt-2 足够接近时，比如 $(d2_B - d1_B)/L_B$ 的计算值非常小，比如为 5% 以下，优选 2% 以下，更优选 1% 以下，更优选 0.5% 以下时，允许关系式 $C_{opt-1}^B < 110\% C_{opt-2}^B$ （优选 $C_{opt-1}^B < 105\% C_{opt-2}^B$ ，更优选 $C_{opt-1}^B < 102\% C_{opt-2}^B$ ）成立，此时不必然满足关系式 $C_{opt-1}^B < C_{opt-2}^B$ 。

关系式 (3')： $C_{out}^B < C_{opt-1}^B < C_{opt-2}^B < 1$ 。

根据本发明， C_{opt-1}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-1（即，在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-1，但不包括所述中心点和所述位置点 P_B ）处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值， C_{opt-2}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-2（即，在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-2，但不包括所述中心点和所述位置点 P_B ）处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值，设所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_B$ ，而所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_B$ ，则 $d1_B/d2_B < 1$ 。

根据本发明，在最优选（理想）的情况下，所述关系式 (3) 更优选关系式 (3')，即 $C_{out}^B < C_{opt-1}^B < C_{opt-2}^B < 1$ 。

根据本发明关键的是，所述活性金属组分 A 的浓度分布和所述活性金属组分 B 的浓度分布不可以同时满足前述条件 (I) 和 (III)，否则会导致本发明的预期目的无法实现。

根据本发明一个优选的实施方式，所述活性金属组分 A 的浓度分布满足前述条件 (II)，同时所述活性金属组分 B 的浓度分布满足前述条件 (IV)，由此使得本发明的加氢处理催化剂表现出进一步显著提高的重质馏分油（深度）加氢脱硫活性。

5 根据本发明，作为所述活性金属组分 C，优选 Mo 或者 Mo 与 W 的组合。

根据本发明，对所述活性金属组分 C（比如 Mo 或者 Mo 与 W 的组合）在该催化剂颗粒中的浓度分布没有特别的限定，比如在每个所述催化剂颗粒的横截面上，可以是基本上均匀分布、按照特定规律的分
10 布或者无规分布。

根据本发明一个优选的实施方式，所述活性金属组分 C 在该催化剂中的浓度分布使得在每个所述催化剂颗粒的横截面上的任意位置点处，所述活性金属组分 C 的浓度足以满足这些加氢反应的要求。比如，在每个所述催化剂颗粒的横截面上的任意位置点处，Mo 的浓度足以能够与该位置点处的 Ni 和/或 Co 组合而实现预期的加氢脱硫活性，或者
15 W 的浓度足以能够与该位置点处的 Ni 组合而实现预期的加氢脱芳活性。

根据本发明一个优选的实施方式，在所述活性金属组分 C 是 Mo 时，所述 Mo 的浓度分布优选满足以下条件 (V) 或 (VI) 之一。

20 条件 (V)：在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布。

条件 (VI)：在每个所述催化剂颗粒的横截面上，同时满足如下的关系式 (5) 和 (6)。

关系式 (5)： $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < 1$ 。

关系式 (6)： $0.08 \leq C_{\text{out}}^{\text{Mo}} \leq 0.70$ 。

25 根据本发明， $C_{\text{out}}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_{Mo} （随机任意选取的位置点）处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值，设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_{Mo} 的直线线段的长度是 L_{Mo} （不需要特定计量单位）， $C_{1/2}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/2)L_{\text{Mo}}$ 处的浓度
30 与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值， $C_{1/4}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位

置点 P_{Mo} 为 $(1/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(3/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 (即, 在所述直线线段上随机任意选取的位置点, 但不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo}) 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

根据本发明, 上述条件 (V) 中, 所谓“在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布”指的是 Mo 在每个所述催化剂颗粒的整个横截面上的浓度分布是均匀一致的, 但允许存在对于本领域技术人员而言可以容忍或可以忽略或者对于本领域的技术发展水平而言不可避免的浓度分布波动 (偏差)。举例而言, 比如, 此时 C_{out}^{Mo} 处于 $1\pm 5\%$ 范围内且 C_{opt}^{Mo} 处于 $1\pm 5\%$ 范围内, 优选 C_{out}^{Mo} 处于 $1\pm 2\%$ 范围内且 C_{opt}^{Mo} 处于 $1\pm 2\%$ 范围内。该浓度分布波动并不影响本发明预期目的的实现, 是可以接受的, 并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明, 作为所述关系式 (5), 优选 $C_{out}^{Mo} < C_{1/4}^{Mo} < C_{1/2}^{Mo} < C_{3/4}^{Mo} < 1$, 更优选 $C_{out}^{Mo} < C_{opt}^{Mo} < 1$ 。

根据本发明一个进一步优选的实施方式, 根据所述关系式 (5), 优选在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_{Mo} 至所述中心点, 所述活性金属组分 Mo 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加。

根据本发明, 所谓“活性金属组分 Mo 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加”指的是所述活性金属组分 Mo 的浓度分布沿着所述直线线段在从所述位置点 P_{Mo} 至所述中心点的整个区间内 (总体上) 呈现逐渐增加的趋势, 但允许存在一个或多个局部区间; 在该局部区间内, 所述活性金属组分 Mo 的浓度分布沿着所述直线线段呈现出不同的趋势 (比如维持恒定和/或逐渐降低和/或无序状态)。前提是, 这类局部区间的存在对于本领域技术人员而言是可以容忍或可以忽略的, 或者对于本领域的技术发展水平而言是不可避免的, 而且这些局部区间的存在并不影响本领域技术人员将所述活性金属组分 Mo 在所述整个区间内的浓度分布依然判定为“ (总体上) 呈现逐渐增加的趋势”。另外, 该局部区间的存在并不影响本发明预期目的的实现, 是可以接受的,

并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明,根据该进一步优选的实施方式,作为所述关系式(5),举例而言,优选满足如下的关系式(5'),前提是当位置点 opt-1 和位置点 opt-2 足够接近时,比如 $(d2_{Mo}-d1_{Mo})/L_{Mo}$ 的计算值非常小,比如为 5% 以下,优选 2% 以下,更优选 1% 以下,更优选 0.5% 以下时,允许关系式 $C_{opt-1}^{Mo} < 110\% C_{opt-2}^{Mo}$ (优选 $C_{opt-1}^{Mo} < 105\% C_{opt-2}^{Mo}$, 更优选 $C_{opt-1}^{Mo} < 102\% C_{opt-2}^{Mo}$) 成立,此时不必然满足关系式 $C_{opt-1}^{Mo} < C_{opt-2}^{Mo}$ 。

关系式(5'): $C_{out}^{Mo} < C_{opt-1}^{Mo} < C_{opt-2}^{Mo} < 1$ 。

根据本发明, C_{opt-1}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 opt-1(即,在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-1,但不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo})处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt-2}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 opt-2(即,在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-2,但不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo})处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,设所述位置点 P_{Mo} 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_{Mo}$,而所述位置点 P_{Mo} 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_{Mo}$,则 $d1_{Mo}/d2_{Mo} < 1$ 。

根据本发明,在最优选(理想)的情况下,所述关系式(5)更优选关系式(5'),即 $C_{out}^{Mo} < C_{opt-1}^{Mo} < C_{opt-2}^{Mo} < 1$ 。

根据本发明一个优选的实施方式,在所述活性金属组分 C 是 Mo 和 W 的组合时,所述 Mo 的浓度分布优选满足前述的条件(V)或(VI)之一,而所述 W 的浓度分布优选满足以下条件(VII)或(VIII)之一。

条件(VII): 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布。

条件(VIII): 在每个所述催化剂颗粒的横截面上,同时满足如下的关系式(7)和(8)。

关系式(7): $C_{out}^W > C_{1/2}^W > 1$ 。

关系式(8): $7.0 \geq C_{out}^W \geq 1.2$ 。

根据本发明, C_{out}^W 是所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_W (随机任意选取的位置点)处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_W 的

直线线段的长度是 L_W (不需要特定计量单位), $C_{1/2}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/2)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^W$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上距离所述位置点 P_W 为 $(3/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^W 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上任意位置点 (即, 在所述直线线段上随机任意选取的位置点, 但不包括所述中心点和所述位置点 P_W) 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

根据本发明, 上述条件 (VII) 中, 所谓“在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布”指的是所述活性金属组分 W 在每个所述催化剂颗粒的整个横截面上的浓度分布是均匀一致的, 但允许存在对于本领域技术人员而言可以容忍或可以忽略或者对于本领域的技术发展水平而言不可避免的浓度分布波动 (偏差)。举例而言, 比如, 此时 C_{out}^W 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内且 C_{opt}^W 处于 $1 \pm 5\%$ 范围内, 优选 C_{out}^W 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内且 C_{opt}^W 处于 $1 \pm 2\%$ 范围内。该浓度分布波动并不影响本发明预期目的的实现, 是可以接受的, 并且也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明, 作为所述关系式 (7), 优选 $C_{out}^W > C_{1/4}^W > C_{1/2}^W > C_{3/4}^W > 1$, 更优选 $C_{out}^W > C_{opt}^W > 1$ 。

根据本发明一个进一步优选的实施方式, 根据所述关系式 (7), 优选在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_W 至所述中心点, 所述活性金属组分 W 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐降低。

根据本发明, 所谓“活性金属组分 W 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐降低”指的是所述活性金属组分 W 的浓度分布沿着所述直线线段在从所述位置点 P_W 至所述中心点的整个区间内 (总体上) 呈现逐渐降低的趋势, 但允许存在一个或多个局部区间; 在该局部区间内, 所述活性金属组分 W 的浓度分布沿着所述直线线段呈现出不同的趋势 (比如维持恒定和/或逐渐增加和/或无序状态)。前提是, 这类局部区间的存在对于本领域技术人员而言是可以容忍或可以忽略的, 或者对

于本领域的技术发展水平而言是不可避免的，而且这些局部区间的存在并不影响本领域技术人员将所述活性金属组分 W 在所述整个区间内的浓度分布依然判定为“（总体上）呈现逐渐降低的趋势”。另外，该局部区间的存在并不影响本发明预期目的的实现，是可以接受的，并且
5 也包含在本发明的保护范围之内。

根据本发明，根据该进一步优选的实施方式，作为所述关系式(7)，举例而言，优选满足如下的关系式(7')，前提是当位置点 opt-1 和位置点 opt-2 足够接近时，比如 $(d2_w - d1_w)/L_w$ 的计算值非常小，比如为 5% 以下，优选 2% 以下，更优选 1% 以下，更优选 0.5% 以下时，允许关系式
10 $C_{opt-1}^W > 90\% C_{opt-2}^W$ （优选 $C_{opt-1}^W > 95\% C_{opt-2}^W$ ，更优选 $C_{opt-1}^W > 98\% C_{opt-2}^W$ ）成立，此时不必然满足关系式 $C_{opt-1}^W > C_{opt-2}^W$ 。

关系式(7')： $C_{out}^W > C_{opt-1}^W > C_{opt-2}^W > 1$ 。

根据本发明， C_{opt-1}^W 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上任意位置点 opt-1（即，在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-1，
15 但不包括所述中心点和所述位置点 P_w ）处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值， C_{opt-2}^W 是所述活性金属组分 W 在所述直线线段上任意位置点 opt-2（即，在所述直线线段上随机任意选取的位置点 opt-2，但不包括所述中心点和所述位置点 P_w ）处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中
20 心点处的浓度的比值，设所述位置点 P_w 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_w$ ，而所述位置点 P_w 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_w$ ，则 $d1_w/d2_w < 1$ 。

根据本发明，在最优选（理想）的情况下，所述关系式(7)更优选关系式(7')，即 $C_{out}^W > C_{opt-1}^W > C_{opt-2}^W > 1$ 。

25 根据本发明的加氢处理催化剂，优选的是，在所述催化剂颗粒的最外表面上，即该催化剂颗粒的横截面的最外缘上的任意位置点（随机任意选取的位置点）处，所述活性金属组分 A 的浓度与所述活性金属组分 C 的浓度的比值（优选 Ni 的浓度与 Mo 的浓度的比值、Ni 的浓度与 W 的浓度的比值或者 Ni 的浓度与 (W+Mo) 的浓度的比值，更优选 Ni 的浓度与 Mo 的浓度的比值）一般为 0.22 ~ 0.80，优选 0.30 ~ 0.70。
30

根据本发明的加氢处理催化剂，优选的是，在所述催化剂颗粒的中心点处，即该催化剂颗粒的横截面上的中心点处，所述活性金属组

分B的浓度与所述活性金属组分C的浓度的比值（优选Co的浓度与Mo的浓度的比值）一般为0.20~0.78，优选0.25~0.65。

根据本发明，对所述任选的助剂组分在该催化剂颗粒中的浓度分布或者在该催化剂颗粒的横截面上的浓度分布没有任何的限定，可以采用本领域常规使用的那些，比如类似前文所述而基本上均匀分布即可。

根据本发明，各活性金属组分A、B和C以及任选的助剂组分在所述催化剂颗粒的横截面上某一位置点处的浓度或在该横截面上的浓度分布（如本说明书前文所定义）可以按照本领域的常规方式使用任何已知的方法进行测量。对于本发明而言，该浓度的具体值（比如其绝对数值或者计量单位）并不关键，而更关注两种浓度之间的相对比值（比如前述的 C_{out}^A 等），因此优选使用EPMA法（电子探针微区分析法 Electron Probe Micro-analyzer）来测量各个浓度，然后经过简单的除法计算，即可获得所述比值。该测量方法和计算方法在本领域是已知的，在此不再赘述。此时，所述的位置点相应于该EPMA法的一个测量微区。

根据本发明，所述加氢处理催化剂可以通过如下的第一至第四制造方法之一进行制造。

第一制造方法

根据本发明的第一制造方法，至少包括以下制造步骤（1-1）至（1-3）。

步骤（1-1）：采用不饱和浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体上负载吸附剂I。

根据本发明，所述多孔性耐熔载体优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，进一步优选氧化铝。

根据本发明，所述多孔性耐熔载体优选含有氧化铝作为必要组分。作为所述氧化铝，比如可以举出 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 δ -氧化铝和 χ -氧化铝中的一种或几种，其中优选 γ -氧化铝。

根据本发明，所述多孔性耐熔载体是（实心）颗粒状的，而不是粉末等无定形状态。作为所述颗粒的形状，可以举出本领域中已知作

为加氢处理催化剂的载体常规使用的各种形状，比如可以进一步举出球形、柱状和片状等，其中优选球形或柱状。作为所述球形，比如可以举出圆球形和椭球形等；作为所述柱状，比如可以举出圆柱状、方柱状和异型截面（比如三叶草等）柱状等。

5 根据本发明，该多孔性耐熔载体比如可以通过本领域常规已知的任何方法成型为颗粒状，也可以是市售的颗粒状产品。作为所述成型方法，比如可以举出滴球成型法、滚球造粒法、挤出成型法或者压缩成型法等，其中优选滴球成型法和挤出成型法。具体而言，比如可以将前述的氧化物（包括该氧化物的前身物）或其混合物，比如氧化铝
10 （或其前身物）和/或氧化硅（或其前身物）等，通过这些成型方法进行成型，然后焙烧。此时，所述氧化铝的前身物比如可以是各种水合氧化铝、铝溶胶中的一种或几种，而所述氧化硅的前身物比如可以是任何一种水溶性含硅化合物或者在水介质中可以水解形成硅凝胶或溶胶的含硅化合物，例如可以是水玻璃、硅溶胶和硅酸酯等中的一种或
15 几种。根据需要，可以向待成型的所述载体或氧化物中加入适量的助挤剂和/或胶粘剂，然后再进行成型。根据本发明，所述助挤剂、胶溶剂的种类及用量为本领域技术人员所公知，例如常见的助挤剂可以选自田菁粉、甲基纤维素、淀粉、聚乙烯醇、聚乙醇中的一种或几种。

根据本发明，所述颗粒状的多孔性耐熔载体的比表面积（BET法）
20 一般为 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $150\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明，所述颗粒状的多孔性耐熔载体的孔容（BET法）一般为 $0.1\sim 1.0\text{ml/g}$ ，优选 $0.3\sim 0.9\text{ml/g}$ 。

根据本发明，所述颗粒状的多孔性耐熔载体的堆积密度（机械敲击法）一般为 $40\sim 100\text{g}/100\text{ml}$ ，优选 $50\sim 70\text{g}/100\text{ml}$ 。

25 根据本发明，所述颗粒状的多孔性耐熔载体的饱和吸液量一般为 $40\sim 140\text{ml}/100\text{g}$ ，优选 $60\sim 100\text{ml}/100\text{g}$ 。为了测量该饱和吸液量，称 100g 所述颗粒状的多孔性耐熔载体放入分液漏斗中，然后加入 300ml 净水，使水面超过载体料面，放置30分钟，然后将多余的水排到量筒中，得到多余水的体积L。此时，饱和吸液量的计算公式为 $(300-L)\div 100$
30 $(\text{ml}/100\text{g})$ 。

根据本发明，所述颗粒状的多孔性耐熔载体的平均粒度（筛分法）一般为 $3\sim 8\text{mm}$ ，优选 $3\sim 5\text{mm}$ 。

根据本发明，所述吸附剂 I 选自碳原子数为 2~15 的有机羧酸，比如可以举出符合该规定的一元或多元羧酸，其中优选二元羧酸，还可使用该有机羧酸的铵盐。作为所述吸附剂 I，优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种。

根据本发明，所述吸附剂 I 的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的 0.1~10wt%，优选 0.5~9.0wt%。

根据本发明，根据需要，还可以在所述颗粒状的多孔性耐熔载体上与所述吸附剂 I 一起负载碳原子数为 1~5 的有机醇。作为所述有机醇，比如可以举出符合该规定的一元或多元醇，其中优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种。在使用时，所述有机醇的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的 0.1~10wt%，优选 0.5~9.0wt%。

在本说明书的下文中，为了简化表述起见，除非有特别的说明或者不符合本领域技术人员的常规理解，术语“颗粒状的多孔性耐熔载体”均简称为“多孔性耐熔载体”。

根据本发明，为了便于所述不飽和浸漬法的实施，所述吸附剂 I 和任选的所述有机醇优选以润湿液（即含有所述吸附剂 I 和任选的所述有机醇的溶液）的形式使用。作为所述溶液的溶剂，比如可以举出水、乙醇和水与乙醇的任意比例混合物，但有时并不限于此。

根据本发明，所述不飽和浸漬法可以采用本领域常规已知的任何方式进行，其中优选不飽和喷浸法。根据该不飽和喷浸法，将所述润湿液按照预定的用量比例直接喷雾至所述多孔性耐熔载体（作为被浸渍对象）上而实现浸渍。此时，喷浸时间一般为 1min~40min，优选 2min~20min。为了实现均匀的喷浸效果，比如可以选择雾化效果好的喷头，从而使润湿液均匀地分散到所述多孔性耐熔载体上。

根据该第一制造方法，根据需要或者优选，可以在所述步骤（1-1）结束之后但在如下的步骤（1-2）开始之前，将步骤（1-1）直接获得的产物养生（即静置，以下同）0.5~8h（优选 0.5~6h）（称为养生步骤），或者将该产物在温度 60~250℃（优选 100~200℃）下干燥 0.5~20h（优选 1~6h）（称为干燥步骤），或者使该产物先进行该养生步骤，然后

再进行该干燥步骤。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(1-1)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(1-1)获得的产物”。

步骤(1-2): 在步骤(1-1)获得的产物上负载活性金属组分 B、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分。其含义是,在步骤(1-1)获得的产物上负载活性金属组分 B,并任选同时和/或随后负载活性金属组分 C 和/或助剂组分。其中,优选在步骤(1-1)获得的产物上同时负载活性金属组分 B 和活性金属组分 C,并任选同时负载助剂组分。

根据本发明,对所述活性金属组分 B、所述活性金属组分 C 和所述助剂组分的说明如前文所述。

根据该第一制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(1-2)结束之后但在如下的步骤(1-3)开始之前,将步骤(1-2)直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h),接着在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(1-2)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(1-2)获得的产物”。

步骤(1-3): 在步骤(1-1)开始之前和/或在步骤(1-2)结束之后,在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 A、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分。其含义是,在步骤(1-1)开始之前,在所述(颗粒状的)多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 A,并任选预先、同时或随后负载所述活性金属组分 C 和/或所述助剂组分,其中优选同时负载活性金属组分 A 和所述活性金属组分 C,并任选预先或同时负载所述助剂组分,由此获得经过预处理的多孔性耐熔载体(在本说明书中将其依然称为多孔性耐熔载体);或者,在步骤(1-2)结束之后,在步骤(1-2)获得的产物上负载(实质上依然负载至所述多孔性耐熔载体上)活性金属组分 A,并任选预先、同时或随后负载所述活性金属组分 C 和/或所述助剂组分,其中优选同时负载活性金属组分 A 和所述活性金属组分 C,并任选预先或同时负载所述助剂组分,由此获得本发明的加氢处理催化剂;或者两种方式的任意组合。

根据本发明,对所述活性金属组分 A 的说明如前文所述。

根据该第一制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(1-3)结束之后,将该步骤直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者

不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h），接着在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h），然后再进行随后的步骤或者获得本发明的加氢处理催化剂。

5 根据该第一制造方法，任何前述的养生、干燥或焙烧均可以按照本领域常规已知的方式进行，并且根据需要，还可以在氮气等惰性气氛或空气气氛（优选空气气氛）下进行，并没有特别的限定。

根据本发明，对所述步骤（1-2）和步骤（1-3）中涉及的负载方法没有特别的限定，只要是可以向所述载体或所述产物上引入所述活性
10 金属组分A、所述活性金属组分C、所述活性金属组分B和任选的所述助剂组分的任何方法，均可以采用。作为该方法，比如可以举出饱和浸渍法或过量浸渍法等。这些方法在本领域中是常规已知的，在此不再就其实施的技术细节进行详述。优选的是，该饱和浸渍法采用饱和喷浸方式进行，此时喷浸时间一般为5~40分钟，优选10~20分钟。

15 根据本发明，为了便于该负载方法的实施，所述活性金属组分A、所述活性金属组分C、所述活性金属组分B和任选的所述助剂组分优选以润湿液（即含有相应组分的溶液，也称为浸渍液）的形式使用。作为所述溶液的溶剂，比如可以举出水、乙醇和水与乙醇的任意比例混合物，但有时并不限于此。

20 根据本发明，为了便于该负载方法的实施，所述活性金属组分A、所述活性金属组分C、所述活性金属组分B和任选的所述助剂组分一般以可溶性化合物的形式使用，这在本领域是常规已知的。具体而言，作为所述活性金属组分A的可溶性化合物，比如可以举出其（水）可溶性的有机或无机酸盐，特别是硝酸镍、碳酸镍、碱式碳酸镍、氯化
25 镍、草酸镍和硫酸镍等。该活性金属组分A的可溶性化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。作为所述活性金属组分B的可溶性化合物，比如可以举出其（水）可溶性的有机或无机酸盐，特别是硝酸钴、碳酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴和草酸钴等。该活性金属组分B的可溶性化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。
30 作为所述活性金属组分C的可溶性化合物，比如可以举出其（水）可溶性的含氧酸盐，特别是钼酸铵、仲钼酸铵、磷钼酸铵、偏钨酸铵和乙基偏钨酸铵等。该活性金属组分C的可溶性化合物可以仅使用一种，

也可以两种或多种组合使用。作为所述助剂组分的可溶性化合物，比如可以举出磷酸、亚磷酸、磷酸盐、亚磷酸盐、磷酸三甲酯、磷酸氢铵、磷酸二氢铵和磷酸铵（含磷的助剂组分）、氟硼酸铵、氢氟酸、氢氟酸盐、氟硅酸、氟硅酸盐和氟化铵（含氟的助剂组分）等。该助剂组分的可溶性化合物可以仅使用一种，也可以两种或多种组合使用。

根据本发明，对所述步骤（1-2）和步骤（1-3）中这些组分（即活性金属组分 A、活性金属组分 C、活性金属组分 B 和任选的助剂组分）各自的用量或总用量（在通过多个步骤分别负载时），包括在其各自润湿液中的浓度和/或该润湿液的用量，没有特别的限定，只要其能够适用于各步骤所使用的负载方法并且使通过该第一制造方法最终获得的加氢处理催化剂中这些组分（还包括多孔性耐熔载体）的含量满足本说明书的前述规定即可。在同时负载两种或多种组分时，该两种或多种组分可以处于同一润湿液中，也可以各自单独地或者按照任意的组合方式处于不同的润湿液中。

根据该第一制造方法，必须通过步骤（1-2）和步骤（1-3）中的至少一方来负载所述活性金属组分 C（本发明的必要组分），其中优选通过步骤（1-2）和步骤（1-3）的组合来负载所述活性金属组分 C。

根据该第一制造方法，在所述活性金属组分 C 包括 Mo 时，优选通过步骤（1-2）和步骤（1-3）的组合来负载 Mo。此时优选的是，通过调节两个步骤中各自的 Mo 用量，使前一步骤的 Mo 负载量与后一步骤的 Mo 负载量的摩尔比例达到 0.4 ~ 2.5: 1，优选 0.4 ~ 2.0: 1。

根据本说明书，为了简化表述起见，在如下所述的第二至第四制造方法中，除了以下特别说明的以外，其他内容均直接适用前文在第一制造方法中相应描述的那些。

第二制造方法

根据本发明的第二制造方法，至少包括以下制造步骤（2-1）至（2-3）。

步骤（2-1）：采用饱和浸渍法或过量浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体上负载吸附剂 II。

根据本发明，所述吸附剂 II 选自数均分子量 M_n （GPC 法测量）为 400 ~ 10000 的多元醇，优选选自数均分子量 M_n （GPC 法测量）为 1000 ~ 8000 的多元醇。作为所述多元醇，比如可以举出符合该规定的聚醚二

醇、聚酯二醇等。作为所述聚醚二醇，比如可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚甘油、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物等，其中优选聚乙二醇。

根据本发明，所述吸附剂 II 的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的 0.1 ~ 10wt%，优选 0.5 ~ 9.0wt%。

5 根据本发明，为了便于所述饱和浸渍法或过量浸渍法的实施，所述吸附剂 II 优选以润湿液（即含有所述吸附剂 II 的溶液）的形式使用。作为所述溶液的溶剂，比如可以举出水、乙醇和水与乙醇的任意比例混合物，但有时并不限于此。

10 根据本发明，所述饱和浸渍法或过量浸渍法可以采用本领域常规已知的任何方式进行，并没有特别的限定，在此不再赘述。优选的是，该饱和浸渍法采用饱和喷浸方式进行，此时喷浸时间一般为 5 ~ 40 分钟，优选 10 ~ 20 分钟。

15 根据该第二制造方法，根据需要或者优选，可以在所述步骤（2-1）结束之后但在如下的步骤（2-2）开始之前，将步骤（2-1）直接获得的产物养生（即静置，以下同）1 ~ 12h（优选4 ~ 12h）（称为养生步骤），或者将该产物在温度60 ~ 250℃（优选100 ~ 200℃）下干燥0.5 ~ 20h（优选1 ~ 6h）（称为干燥步骤），或者使该产物先进行该养生步骤，然后再进行该干燥步骤。在本说明书中，将由此而获得的产物与由步骤（2-1）直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤（2-1）获得的产物”。

20 步骤（2-2）：在步骤（2-1）获得的产物上负载活性金属组分 A、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分。其含义是，在步骤（2-1）获得的产物上负载活性金属组分 A，并任选同时和/或随后负载活性金属组分 C 和/或助剂组分。其中，优选在步骤（2-1）获得的产物上同时负载活性金属组分 A 和活性金属组分 C，并任选同时负载助剂组分。

25 根据该第二制造方法，根据需要或优选，可以在所述步骤（2-2）结束之后但在如下的步骤（2-3）开始之前，将步骤（2-2）直接获得的产物养生0.5 ~ 6h（优选0.5 ~ 4h）或者不经过养生，在温度70 ~ 200℃（优选100 ~ 160℃）下干燥0.5 ~ 20h（优选1 ~ 6h），接着在温度300 ~ 750℃（优选400 ~ 650℃）下焙烧0.5 ~ 20h（优选1 ~ 6h）。在本说明书
30 中，将由此而获得的产物与由步骤（2-2）直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤（2-2）获得的产物”。

步骤（2-3）：在步骤（2-1）开始之前和/或在步骤（2-2）结束之后，

在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 B、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分。其含义是，在步骤（2-1）开始之前，在所述（颗粒状的）多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 B，并任选预先、同时或随后负载所述活性金属组分 C 和/或所述助剂组分，其中优选同时负载活性金属组分 B 和所述活性金属组分 C，并任选预先或同时负载所述助剂组分，由此获得经过预处理的多孔性耐熔载体（在本说明书中将其依然称为多孔性耐熔载体）；或者，在步骤（2-2）结束之后，在步骤（2-2）获得的产物上负载（实质上依然负载至所述多孔性耐熔载体上）活性金属组分 B，并任选预先、同时或随后负载所述活性金属组分 C 和/或所述助剂组分，其中优选同时负载活性金属组分 B 和所述活性金属组分 C，并任选预先或同时负载所述助剂组分，由此获得本发明的加氢处理催化剂；或者两种方式的任意组合。

根据该第二制造方法，根据需要或优选，可以在所述步骤（2-3）结束之后，将该步骤直接获得的产物养生 0.5 ~ 6h（优选 0.5 ~ 4h）或者不经过养生，在温度 70 ~ 200℃（优选 100 ~ 160℃）下干燥 0.5 ~ 20h（优选 1 ~ 6h），接着在温度 300 ~ 750℃（优选 400 ~ 650℃）下焙烧 0.5 ~ 20h（优选 1 ~ 6h），然后再进行随后的步骤或者获得本发明的加氢处理催化剂。

根据该第二制造方法，任何前述的养生、干燥或焙烧均可以按照本领域常规已知的方式进行，并且根据需要，还可以在氮气等惰性气氛或空气气氛（优选空气气氛）下进行，并没有特别的限定。

根据本发明的该第二制造方法，对所述步骤（2-2）和步骤（2-3）中涉及的负载方法，包括活性金属组分 A、活性金属组分 C、活性金属组分 B 和助剂组分的负载方式、用量等，均没有特别的要求，可以直接适用前述第一制造方法中的相应规定或说明。

根据该第二制造方法，必须通过步骤（2-2）和步骤（2-3）中的至少一方来负载所述活性金属组分 C（本发明的必要组分），其中优选通过步骤（2-2）和步骤（2-3）的组合来负载所述活性金属组分 C。

根据该第二制造方法，在所述活性金属组分 C 包括 Mo 时，优选通过步骤（2-3）和步骤（2-2）的组合来负载 Mo。此时优选的是，通过调节两个步骤中各自的 Mo 用量，使前一步骤的 Mo 负载量与后一步骤的 Mo 负载量的摩尔比例达到 0.4 ~ 2.5: 1，优选 0.4 ~ 2.0: 1。

第三制造方法

根据本发明的第三制造方法，至少包括以下制造步骤（3-1）至（3-5）。

步骤（3-1）：采用不饱和浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体上负载吸附剂 I，并任选同时负载碳原子数为 1~5 的有机醇。该步骤直接适用第一制造方法中针对步骤（1-1）的规定和说明。

根据该第三制造方法，根据需要或者优选，可以在所述步骤（3-1）结束之后但在如下的步骤（3-2）开始之前，将步骤（3-1）直接获得的产物养生（即静置，以下同）0.5~8h（优选0.5~6h）（称为养生步骤），或者将该产物在温度60~250℃（优选100~200℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h）（称为干燥步骤），或者使该产物先进行该养生步骤，然后再进行该干燥步骤。在本说明书中，将由此而获得的产物与由步骤（3-1）直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤（3-1）获得的产物”。

步骤（3-2）：在步骤（3-1）获得的产物上负载活性金属组分 B、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分。其含义是，在步骤（3-1）获得的产物上负载活性金属组分 B，并任选同时和/或随后负载活性金属组分 C 和/或助剂组分。其中，优选在步骤（3-1）获得的产物上同时负载活性金属组分 B 和活性金属组分 C，并任选同时负载助剂组分。

根据该第三制造方法，根据需要或优选，可以在所述步骤（3-2）结束之后但在如下的步骤（3-3）开始之前，将步骤（3-2）直接获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h），接着在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h）。在本说明书中，将由此而获得的产物与由步骤（3-2）直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤（3-2）获得的产物”。

步骤（3-3）：采用饱和浸渍法或过量浸渍法，在步骤（3-2）获得的产物上负载吸附剂 II。该步骤直接适用第二制造方法中针对步骤（2-1）的规定和说明，只是将所述多孔性耐熔载体替换为所述步骤（3-2）获得的产物即可。

根据该步骤（3-3），所述吸附剂 II 的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的 0.1~10wt%，优选 0.5~9.0wt%。

根据该第三制造方法，根据需要或者优选，可以在所述步骤（3-3）

结束之后但在如下的步骤(3-4)开始之前,将步骤(3-3)直接获得的产物养生(即静置,以下同)1~12h(优选4~12h)(称为养生步骤),或者将该产物在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)(称为干燥步骤),或者使该产物先进行该养生步骤,然后再进行该干燥步骤。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(3-3)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(3-3)获得的产物”。

步骤(3-4):在步骤(3-3)获得的产物上负载活性金属组分A、任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分。其含义是,在步骤(3-3)获得的产物上负载活性金属组分A,并任选同时和/或随后负载活性金属组分C和/或助剂组分。其中,优选在步骤(3-3)获得的产物上同时负载活性金属组分A和活性金属组分C,并任选同时负载助剂组分。

根据该第三制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(3-4)结束之后但在如下的步骤(3-5)开始之前,将步骤(3-4)直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h),接着在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(3-4)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(3-4)获得的产物”。

步骤(3-5):任选在步骤(3-1)开始之前、在步骤(3-2)结束之后但在步骤(3-3)开始之前和/或在步骤(3-4)结束之后,在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分。其含义是,在步骤(3-1)开始之前,在所述(颗粒状的)多孔性耐熔载体上负载活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得经过预处理的所述多孔性耐熔载体(在本说明书中将其依然称为多孔性耐熔载体);或者,在步骤(3-2)结束之后但在步骤(3-3)开始之前,在步骤(3-2)获得的产物上负载(实质上依然负载至所述多孔性耐熔载体上)活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得经过预处理的产物(在本说明书中将其依然称为步骤(3-2)获得的产物);或者,在步骤(3-4)结束之后,在步骤(3-4)获得的产物上负载(实质上依然负载至所述多孔性耐熔载体上)活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得本

发明的加氢处理催化剂；或者三种方式的任意组合。

根据该第三制造方法，根据需要或优选，可以在所述步骤（3-5）结束之后，将该步骤直接获得的产物养生0.5~6h（优选0.5~4h）或者不经过养生，在温度70~200℃（优选100~160℃）下干燥0.5~20h（优选1~6h），接着在温度300~750℃（优选400~650℃）下焙烧0.5~20h（优选1~6h），然后再进行随后的步骤或者获得本发明的加氢处理催化剂。

根据该第三制造方法，任何前述的养生、干燥或焙烧均可以按照本领域常规已知的方式进行，并且根据需要，还可以在氮气等惰性气氛或空气气氛（优选空气气氛）下进行，并没有特别的限定。

根据本发明的该第三制造方法，对所述步骤（3-2）、步骤（3-4）和步骤（3-5）中涉及的负载方法，包括活性金属组分 A、活性金属组分 C、活性金属组分 B 和助剂组分的负载方式、用量等，均没有特别的要求，可以直接适用前述第一制造方法中的相应规定或说明。

根据该第三制造方法，必须通过步骤（3-2）、步骤（3-4）和步骤（3-5）中的至少一方来负载所述活性金属组分 C（本发明的必要组分），其中优选通过步骤（3-2）和步骤（3-4）的组合来负载所述活性金属组分 C。

根据该第三制造方法，在所述活性金属组分 C 包括 Mo 时，优选通过步骤（3-2）和步骤（3-4）的组合来负载 Mo。此时优选的是，通过调节两个步骤中各自的 Mo 用量，使前一步骤的 Mo 负载量与后一步骤的 Mo 负载量的摩尔比例达到 0.4~2.5: 1，优选 0.4~2.0: 1。

第四制造方法

根据本发明的第四制造方法，至少包括以下制造步骤（4-1）至（4-5）。

步骤（4-1）：采用饱和浸渍法或过量浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体上负载吸附剂 II。该步骤直接适用第二制造方法中针对步骤（2-1）的规定和说明。

根据该第四制造方法，根据需要或者优选，可以在所述步骤（4-1）结束之后但在如下的步骤（4-2）开始之前，将步骤（4-1）直接获得的产物养生（即静置，以下同）1~12h（优选4~12h）（称为养生步骤），或者将该产物在温度60~250℃（优选100~200℃）下干燥0.5~20h（优

选1~6h)(称为干燥步骤),或者使该产物先进行该养生步骤,然后再进行该干燥步骤。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(4-1)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(4-1)获得的产物”。

步骤(4-2):在步骤(4-1)获得的产物上负载活性金属组分A、
5 任选的活性金属组分C和任选的助剂组分。其含义是,在步骤(4-1)获得的产物上负载活性金属组分A,并任选同时和/或随后负载活性金属组分C和/或助剂组分。其中,优选在步骤(4-1)获得的产物上同时负载活性金属组分A和活性金属组分C,并任选同时负载助剂组分。

根据该第四制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(4-2)
10 结束之后但在如下的步骤(4-3)开始之前,将步骤(4-2)直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h),接着在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(4-2)直接获得的产物不加区分地
15 一起统称“步骤(4-2)获得的产物”。

步骤(4-3):采用不饱和浸渍法,在步骤(4-2)获得的产物上负载吸附剂I,并任选同时负载碳原子数为1~5的有机醇。该步骤直接适用第一制造方法中针对步骤(1-1)的规定和说明,只是将所述多孔性耐熔载体替换为所述步骤(4-2)获得的产物即可。

20 根据该步骤(4-3),所述吸附剂I的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的0.1~10wt%,优选0.5~9.0wt%。在使用时,所述有机醇的用量一般为所述颗粒状的多孔性耐熔载体重量的0.1~10wt%,优选0.5~9.0wt%。

根据该第四制造方法,根据需要或者优选,可以在所述步骤(4-3)
25 结束之后但在如下的步骤(4-4)开始之前,将步骤(4-3)直接获得的产物养生(即静置,以下同)0.5~8h(优选0.5~6h)(称为养生步骤),或者将该产物在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)(称为干燥步骤),或者使该产物先进行该养生步骤,然后再进行该干燥步骤。在本说明书中,将由此而获得的产物与由步骤(4-3)
30 直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(4-3)获得的产物”。

步骤(4-4):在步骤(4-3)获得的产物上负载活性金属组分B、
任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分。其含义是,在步

骤(4-3)获得的产物上负载活性金属组分B,并任选同时和/或随后负载活性金属组分C和/或助剂组分。其中,优选在步骤(4-3)获得的产物上同时负载活性金属组分B和活性金属组分C,并任选同时负载助剂组分。

5 根据该第四制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(4-4)结束之后但在如下的步骤(4-5)开始之前,将步骤(4-4)直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h),接着在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)。在本说明书
10 中,将由此而获得的产物与由步骤(4-4)直接获得的产物不加区分地一起统称“步骤(4-4)获得的产物”。

步骤(4-5):任选在步骤(4-1)开始之前、在步骤(4-2)结束之后但在步骤(4-3)开始之前和/或在步骤(4-4)结束之后,在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分。其
15 含义是,在步骤(4-1)开始之前,在所述(颗粒状的)多孔性耐熔载体上负载活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得经过预处理的多孔性耐熔载体(在本说明书中将其依然称为多孔性耐熔载体);或者,在步骤(4-2)结束之后但在步骤(4-3)开始之前,在步骤(4-2)获得的产物上负载(实质上依然负载至所述多
20 孔性耐熔载体上)活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得经过预处理的产物(在本说明书中将其依然称为步骤(4-2)获得的产物);或者,在步骤(4-4)结束之后,在步骤(4-4)获得的产物上负载(实质上依然负载至所述多孔性耐熔载体上)活性金属组分C,并任选预先、同时或随后负载所述助剂组分,由此获得本
25 发明的加氢处理催化剂;或者三种方式的任意组合。

根据该第四制造方法,根据需要或优选,可以在所述步骤(4-5)结束之后,将该步骤直接获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h),接着在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h
30 (优选1~6h),然后再进行随后的步骤或者获得本发明的加氢处理催化剂。

根据该第四制造方法,任何前述的养生、干燥或焙烧均可以按照

本领域常规已知的方式进行，并且根据需要，还可以在氮气等惰性气氛或空气气氛（优选空气气氛）下进行，并没有特别的限定。

根据本发明的该第四制造方法，对所述步骤（4-2）、步骤（4-4）和步骤（4-5）中涉及的负载方法，包括活性金属组分 A、活性金属组分 C、活性金属组分 B 和助剂组分的负载方式、用量等，均没有特别的要求，可以直接适用前述第一至第三制造方法中的相应规定或说明。

根据该第四制造方法，必须通过步骤（4-2）、步骤（4-4）和步骤（4-5）中的至少一方来负载所述活性金属组分 C（本发明的必要组分），其中优选通过步骤（4-2）和步骤（4-4）的组合来负载所述活性金属组分 C。

根据该第四制造方法，在所述活性金属组分 C 包括 Mo 时，优选通过步骤（4-4）和步骤（4-2）的组合来负载 Mo。此时优选的是，通过调节两个步骤中各自的 Mo 用量，使前一步骤的 Mo 负载量与后一步骤的 Mo 负载量的摩尔比例达到 0.4~2.5: 1，优选 0.4~2.0: 1。

根据本发明，按照本领域的常规做法，所述加氢处理催化剂在使用之前，有时根据需要可以在氢气的存在下用硫、硫化氢或含硫原料等进行预硫化，这种预硫化可在器外进行，也可在器内原位硫化，由此将其转化为硫化物型。该预硫化技术在本领域是已知的，在此不再赘述。

根据本发明，还涉及前述的加氢处理催化剂在重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫（尤其是深度加氢脱硫）中作为加氢脱硫催化剂的应用。

根据本发明，作为所述重质馏分油，比如可以举出柴油和蜡油，其中优选柴油。已知的是，所述重质馏分油的总硫含量一般为 0.3~3.0wt%，优选 0.3~2.5wt%，其中难脱含硫化合物（以 4,6-二甲基二苯并噻吩为计）所贡献的硫含量大约是 0.01 wt% 以上，一般是 0.01~0.05wt%。

根据本发明，通过使用前述的加氢处理催化剂作为加氢脱硫催化剂，可以将所述重质馏分油的总硫含量降低至 0.05wt% 或更低，优选降低至 0.005wt% 或更低，尤其是可以脱除 80wt% 以上（优选 90wt% 以上）的所述难脱含硫化合物。

根据本发明，作为所述应用，比如可以举出使该重质馏分油的进

料与本发明的加氢处理催化剂在加氢脱硫条件下进行接触的方法，也称为重质馏分油的加氢脱硫方法。

根据本发明，在所述应用或所述加氢脱硫方法中，可以将本发明的加氢处理催化剂作为单一的加氢处理催化剂使用，也可以将本发明的加氢处理催化剂与其他加氢处理催化剂（比如现有技术已知的那些）按照任意需要的比例混合，作为复合的加氢处理催化剂使用。

根据本发明，对所述的加氢脱硫条件没有任何特别的限定，可以采用本领域常规使用的那些，比如可以举出反应温度260~400℃，优选310~370℃，反应总压3~13MPa，优选5~9MPa，液时体积空速0.5~4h⁻¹，优选1~2h⁻¹，氢油体积比200: 1~2000: 1，优选400: 1~1000: 1。

实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

15

测量方法

（1）活性金属组分A、活性金属组分B、活性金属组分C和助剂组分的含量（wt%）

催化剂颗粒中活性金属组分A、活性金属组分B、活性金属组分C和助剂组分各自的含量（wt%）采用X射线荧光光谱法进行测量。

20

（2）多孔性耐熔载体的含量（wt%）

催化剂颗粒中多孔性耐熔载体的含量（wt%）依据实际的投料量进行计算。

25

（3）比表面积（m²/g）和孔容（ml/g）

催化剂颗粒和载体颗粒的比表面积（m²/g）和孔容（ml/g）采用BET法进行测量。

30

（4）堆积密度（g/100ml）

多孔性耐熔载体的堆积密度（g/100ml）采用机械敲击法进行测量。

（5）饱和吸液量（ml/100g）

称100g颗粒状的多孔性耐熔载体放入分液漏斗中，然后加入300ml净水，使水面超过载体料面，放置30分钟，然后将多余的水排到量筒中，得到多余水的体积L。此时，饱和吸液量的计算公式为 $(300-L) \div 100$ (ml/100g)。

5

(6) 各活性金属组分在催化剂颗粒中的浓度分布

在以下的实施例和对比例中，使用了圆柱形的载体（但本发明显然并不限于此，也可以使用其他的颗粒形状），由此所获得的催化剂颗粒也是圆柱形的。

10 首先，从每个实施例和对比例所获得的催化剂颗粒中随机选取一个催化剂颗粒作为测量样品，然后垂直于该圆柱形颗粒的长度尺寸方向，通过该长度尺寸的中心点进行切割（如图1（b）示意所示），获得两个暴露表面。取其中的一个暴露表面作为测量用横截面。

使用EPMA法，按照GB/T15074-2008，在电子探针显微分析仪
15 （JXA-8230型，日本电子株式会社制造）上针对该测量用横截面进行该测量。测量条件为：加速电压15kV，束流强度 5×10^{-8} A，束斑直径1 μ m，X射线检出角 $^{\circ}$ ：W为53 $^{\circ}$ ，Mo为38 $^{\circ}$ ，Ni为24 $^{\circ}$ ，Co为26 $^{\circ}$ ，校正方法为ZAF校正法，使用的标样是纯金属氧化物标样（分别是NiO、CoO、WO₃和MoO₃），精度小于1%，二次电子像分辨率为3nm（LaB₆），线系：W采用M $_{\alpha}$ 线系，Mo采用L $_{\alpha}$ 线系，Co和Ni采用K $_{\alpha}$ 线系。测量方法为：在该横截面的最外缘上任意选取一个位置点作为out，以该横截面上的中心点作为center，沿着连接所述位置点out与所述位置点center的直线线段（实质上是该横截面的半径，因此也称为径向），测量规定位置点处目标
20 活性金属组分的浓度值，然后通过除法计算，获得各浓度值的比值（本发明中为摩尔比）。

图2至图5的浓度分布图是通过在该直线线段上均匀选取21个位置点（包括位置点out和位置点center），以这些位置点为横坐标，以各位置点处测量的目标活性金属组分（以Ni和Co为例）的浓度值与位置点center处测量的相应活性金属组分的浓度值的比值（分别用C^{Ni}和C^{Co}表示）为纵坐标，如此绘图而获得的。
30

(7) 催化剂的相对脱硫活性（%）

催化剂的相对脱硫活性 (%) 按照以下公式进行计算。

$$\text{相对脱硫活性} = 100 \times [(1/S_1)^{0.65} - (1/S_0)^{0.65}] / [(1/Sc_1)^{0.65} - (1/S_0)^{0.65}]$$

式中, S_1 和 Sc_1 分别表示使用本发明的加氢处理催化剂和对比例的加氢处理催化剂对原料油进行加氢处理而获得的加氢处理产物中的总硫含量, S_0 表示该原料油中的总硫含量 (以 S 计, 单位为 $\mu\text{g/g}$)。

(8) 硫含量

原料油和加氢处理产物中的总硫含量 S (wt%) 采用紫外荧光法 (ASTM D5453-1993) 测量。

原料油和加氢处理产物中的难脱含硫化合物 (以 4,6-BMDBT 为例) 含量 ($\mu\text{g/g}$) 采用气相色谱-原子发光光谱法 (GC-AED) 测量。

实施例 I

以下实施例中使用了圆柱形的氧化铝载体作为所述颗粒状的多孔性耐熔载体, 其制备方法如下: 取拟薄水铝石干胶粉 400g, 加入柠檬酸和田菁粉各 8g, 混合均匀后, 加入酸性溶液 345g, 酸性溶液中 HNO_3 的重量浓度为 3.2%, 混捏 20min, 碾压 20min 后, 在挤条机上挤成圆柱形的载体条。经 120°C 干燥 4h 后 500°C 焙烧 4h, 得到本发明所用的氧化铝载体 A, 其载体直径约为 1.2mm, 长度约为 3~5mm, 其物化性质如表 I-1 所示。

表 I-1 实施例及对比例中所用氧化铝载体 A 的物化性质

项目	氧化铝载体 A
比表面积, m^2/g	298
孔容, mL/g	0.64
堆积密度, $\text{g}/100\text{ml}$	63
饱和吸液量, $\text{ml}/100\text{g}$	75

本实施例中所用 Mo、Ni、P 和 Mo、Co、P 浸渍液中的 Mo 前驱物为 MoO_3 , Ni 前驱物为碱式碳酸镍, Co 前驱物为碱式碳酸钴, P 前驱物为磷酸。

实施例I-1

- 称取柠檬酸1.6g，在15g水中搅拌溶解，制得润湿液。取氧化铝载体A100g，将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体A上，喷洒时间为10min，润湿液喷洒结束后，得到样品。采用上述同样的方法制备样品三份。
- 5 润湿液喷洒结束后，第一份样品直接100℃干燥2h，用70mL含Mo、Co、P的浸渍液（称为第一含Mo浸渍液，以下同）等体积浸渍上述载体，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的半成品记为B1；润湿液喷洒结束后第二份样品养生1h，经过与催化剂B1相同的后处理步骤，制得的半成品记为B2；润湿液喷洒结束后第三份样品养生5h，经过与催化
- 10 剂B1相同的后处理步骤，制得的半成品记为B3。

分别用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液（称为第二含Mo浸渍液，以下同）等体积浸渍上述B1、B2和B3，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的催化剂分别记为C1、C2和C3。

15 实施例I-2

- 称取草酸0.8g，在4g乙醇中搅拌溶解，制得润湿液。取氧化铝载体A100g，将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体A上，喷洒时间为4min。润湿液喷洒结束后养生0.5h。用70mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上述载体后，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的半成品记为B4。
- 20 用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍上述B4，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的催化剂记为C4。

实施例I-3

- 称取丙二酸6g，在20g水中搅拌溶解，制得润湿液。取氧化铝载体
- 25 A100g，将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体A上，喷洒时间为25min。润湿液喷洒结束后养生1h，用53mL含Mo、Co、P浸渍液等体积浸渍上述载体后，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的半成品记为B5。

用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍上述B5，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的催化剂记为C5。

30

对比例I-1

取氧化铝载体A100g，用含75mL Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍

上述载体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的半成品记为B6。
用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍B6, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C6。

5 表I-2 实施例与对比例催化剂活性金属组分组成

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
组成						
MoO ₃ , wt %	25.2	25.5	25.4	25.3	25.6	25.5
CoO, wt %	2.4	2.3	2.4	2.4	2.4	2.3
NiO, wt %	2.6	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5
P ₂ O ₅ , wt %	2.8	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8
氧化铝	余量	余量	余量	余量	余量	余量
第一含Mo浸渍液与第二含Mo浸渍液中Mo的摩尔比	1.0	1.0	1.0	0.8	1.2	1.0

表I-3 实施例与对比例所得催化剂半成品中Mo元素沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	B1	B2	B3	B4	B5	B6
C _{out} ^{Mo}	0.13	0.28	0.55	0.35	0.28	1.01
C _{1/4} ^{Mo}	0.32	0.42	0.62	0.47	0.38	0.99
C _{1/2} ^{Mo}	0.67	0.79	0.86	0.86	0.78	1.0
C _{3/4} ^{Mo}	0.89	0.94	0.96	0.98	0.95	1.01

10 表I-4 实施例与对比例所得催化剂中Mo元素沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C _{out} ^{Mo}	0.56	0.65	0.77	0.72	0.61	0.99
C _{1/4} ^{Mo}	0.66	0.71	0.82	0.78	0.68	1.01
C _{1/2} ^{Mo}	0.83	0.89	0.92	0.95	0.88	0.98
C _{3/4} ^{Mo}	0.95	0.97	0.98	0.99	0.97	1.00

表I-5 实施例与对比例催化剂中Co元素（活性金属组分B）沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C_{out}^B	0.14	0.26	0.50	0.31	0.23	0.98
$C_{1/4}^B$	0.30	0.44	0.61	0.80	0.40	0.99
$C_{1/2}^B$	0.64	0.78	0.85	0.96	0.70	1.02
$C_{3/4}^B$	0.92	0.94	0.98	0.99	0.90	1.01

5 表I-6 实施例与对比例催化剂中Ni元素（活性金属组分A）沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C_{out}^A	1.0	1.01	0.99	1.02	1.01	1.01
$C_{1/4}^A$	1.02	1.02	0.98	1.0	1.0	0.99
$C_{1/2}^A$	1.01	1.00	1.01	0.99	0.99	1.0
$C_{3/4}^A$	0.99	1.01	1.0	1.0	1.02	0.98

由表I-2、表I-3、表I-4和表I-5可见，采用本发明制备的催化剂C1～C5，活性金属组分Mo、Co沿催化剂颗粒的横截面径向从最外缘到中心点浓度逐渐增大，而对比例催化剂C6活性金属组分Mo、Co在径向处各个位置上的浓度基本相同，不像本发明制备催化剂呈明显的梯度分布。通过C1、C2和C3发现，通过控制润湿液喷洒结束后养生时间，可以调整活性金属组分在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布；从C2、C4和C5看出，通过润湿液的体积变化也能调整活性金属组分Mo、Co在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布。因此本发明催化剂的制备方法

10 与对比例催化剂相比，可以方便的调整活性金属组分在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布，使加氢脱硫活性更高的Mo、Co在颗粒横截面中心点的浓度较高，使反应物分子向催化剂颗粒横截面中心点的扩散过程中，先经过加氢饱和后，再在直接脱硫活性较高的Mo、Co活性位上反应，从而提高催化剂的深度脱硫性能。

20

实施例I-4

本实施例为催化剂的活性评价实验。

催化剂活性评价实验在 100ml 小型加氢装置上进行，活性评价前

对催化剂进行预硫化。催化剂评价条件为在反应总压 6.0MPa，液时体
积空速 2.0 h⁻¹，氢油比 500: 1，反应温度为 340℃。活性评价实验用原
料油性质见表 I-7，活性评价结果见表 I-8 和 I-9，由表中数据可见，用
5 本发明制备加氢处理催化剂，催化剂的脱硫活性明显高于对比例催化
剂。

表 I-7 原料油性质

原料油	常三线柴油
密度 (20℃), g/cm ³	0.8533
馏程, °C	
IBP	217
EBP	375
S, wt%	1.78
N, µg/g	140

表 I-8 催化剂活性评价结果

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6
相对脱硫活性, %	127	136	131	126	138	100

10

表I-9 原料油和加氢处理产物中难脱含硫化合物的含量

	原料油	C1	C2	C3	C4	C5	C6
4,6- BMDBT, µg/g	215	15.9	14.6	15.3	16.1	14.0	23.1

在该表I-9的第一行中，C1表示使用催化剂C1作为加氢处理催化剂
处理所述原料油而获得的加氢处理产物，其他类似理解。

15

实施例II

以下实施例中使用了圆柱形的氧化铝载体作为所述颗粒状的多孔
性耐熔载体，其制备方法如下：取拟薄水铝石干胶粉400g，加入柠檬
酸和田菁粉各8g，混合均匀后，加入酸性溶液345g，酸性溶液中HNO₃
20 的重量浓度为3.0 %，混捏20min，碾压20min后，在挤条机上挤成圆柱

形的载体条。经120℃干燥4h后500℃焙烧4h，得到本发明所用的氧化铝载体B，其载体直径约为1.2mm，长度约为3~5mm，其物化性质如表II-1所示。

5 表II-1 实施例中所用氧化铝载体B的物化性质

项目	氧化铝载体B
比表面积, m ² /g	303
孔容, mL/g	0.64
堆积密度, g/100ml	63
饱和吸液量, ml/100g	75

本实施例中所用Mo、Ni、P和Mo、Co、P浸渍液中的Mo前驱物为MoO₃，Ni前驱物为碱式碳酸镍，Co前驱物为碱式碳酸钴，P前驱物为磷酸。

10

实施例II-1

称取酒石酸5g，在15g水中搅拌溶解，制得润湿液I。取氧化铝载体B100g，将润湿液I均匀喷浸在氧化铝载体B上，喷浸时间为15min，润湿液I喷浸结束后，得到样品。采用上述同样的方法制备样品三份。润湿液I喷浸结束后，其中第一份样品经100℃干燥2h，用69mL含Mo、Co、P的浸渍液（称为第一含Mo浸渍液，以下同）等体积浸渍上述载体，样品不养生，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的样品记为B1；第二份样品养生1h，经过与催化剂中间体B1相同的后处理步骤，制得的样品记为B2；第三份样品养生3h，经过与催化剂中间体B1相同的后处理步骤，制得的样品记为B3。

20

称取6g聚乙二醇2000（即分子量为2000的聚乙二醇，下同），在58mL的水中搅拌溶解，制得润湿液II。用润湿液II分别等体积浸渍样品B1、B2和B3，然后进行10h的养生，经过120℃干燥3h后，制得的样品分别记为Z1、Z2和Z3。

25

分别用51mL含Mo、Ni、P的浸渍液（称为第二含Mo浸渍液，以下同）等体积喷浸上述Z1、Z2和Z3样品，喷浸结束后不经养生直接进行

120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂分别记为C1、C2和C3。

实施例II-2

称取苹果酸1.0g, 在6g乙醇中搅拌溶解, 制得润湿液I。取氧化铝载体B100g, 将润湿液I均匀喷浸在氧化铝载体B上, 喷浸时间为5min。用67.5mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上述载体, 浸渍结束后养生1h, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为B4。

称取8g聚乙二醇1000, 在59mL的水中搅拌溶解, 制得润湿液II。用该润湿液II等体积浸渍样品B4, 然后进行5h的养生, 经过120℃干燥3h后, 制得的样品记为Z4。

用52mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积喷浸Z4样品, 喷浸结束后, 得到样品。同样的方法得到样品三份。第一份样品直接120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C4; 喷浸结束后, 第二份样品养生1h, 经过与催化剂C4相同的后处理步骤, 制得的催化剂记为C5; 喷浸结束后, 第三份样品养生3h, 经过与催化剂C4相同的后处理步骤, 制得的催化剂记为C6。

实施例II-3

称取柠檬酸和丙二酸各3.5g, 在20g水中搅拌溶解, 制得润湿液I。取氧化铝载体B100g, 将润湿液I均匀喷浸在氧化铝载体B上, 喷浸时间为25min。用53mL含Mo、Co、P浸渍液等体积浸渍上述载体, 浸渍结束后养生1h, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为B7。

称取2g聚乙二醇8000, 在57mL的水溶液中搅拌溶解, 制得润湿液II。用该润湿液II等体积浸渍100g的样品B7, 然后进行5h的养生, 经过120℃干燥3h后, 制得的样品记为Z7。

用51mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积喷浸Z7样品, 直接经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C7。

对比例II-1

取氧化铝载体B100g, 用75mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上述载体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为B8。用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍B8, 经120℃干燥3h, 480℃

焙烧2h后, 获得的催化剂记为C8。

表II-2 实施例与对比例催化剂组成

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
组成								
MoO ₃ , wt %	23.4	23.1	23.3	22.9	23.2	23.5	23.1	23.5
CoO, wt %	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	2.1
NiO, wt %	2.5	2.7	2.5	2.4	2.6	2.5	2.5	2.6
P ₂ O ₅ , wt %	2.4	2.5	2.5	2.4	2.4	2.5	2.4	2.5
Al ₂ O ₃ , wt %	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
第一含Mo浸渍液与 第二含Mo浸渍液中 Mo的摩尔比	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	1.2	1.0
性质								
比表面积, m ² /g	175	173	176	174	177	172	175	176
孔容, mL/g	0.35	0.36	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.36

5 表II-3 实施例与对比例催化剂中Co元素(活性金属组分B)沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C ^B _{out}	0.14	0.28	0.53	0.31	0.34	0.33	0.30	0.98
C ^B _{1/4}	0.29	0.47	0.63	0.79	0.78	0.81	0.46	0.99
C ^B _{1/2}	0.62	0.82	0.89	0.96	0.97	0.95	0.80	1.00
C ^B _{3/4}	0.91	0.95	0.98	0.99	0.98	1.00	0.94	0.99

表II-4 实施例与对比例催化剂中Ni元素(活性金属组分A)沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C ^A _{out}	2.79	2.81	2.82	2.99	2.48	2.08	2.51	1.00
C ^A _{1/4}	1.88	1.85	1.86	1.92	1.68	1.51	1.70	1.01
C ^A _{1/2}	1.26	1.25	1.28	1.30	1.22	1.17	1.20	0.99

$C_{3/4}^A$	1.09	1.10	1.11	1.10	1.07	1.04	1.06	0.98
-------------	------	------	------	------	------	------	------	------

表 II-5 实施例与对比例催化剂中 Ni/Mo 沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Ni/Mo (最外表面)	0.41	0.39	0.38	0.42	0.39	0.37	0.40	0.21
Ni/Mo (1/4 位置点)	0.28	0.28	0.29	0.30	0.29	0.30	0.28	0.22
Ni/Mo (1/2 位置点)	0.22	0.22	0.23	0.21	0.22	0.22	0.21	0.20
Ni/Mo (3/4位置点)	0.17	0.18	0.18	0.15	0.16	0.17	0.17	0.21
Ni/Mo (中心点)	0.15	0.16	0.16	0.14	0.14	0.16	0.15	0.22

5 表 II-6 实施例与对比例催化剂中 Co/Mo 沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Co/Mo (最外表面)	0.05	0.08	0.11	0.07	0.06	0.06	0.07	0.18
Co/Mo (1/4 位置点)	0.12	0.15	0.16	0.16	0.17	0.18	0.11	0.18
Co/Mo (1/2 位置点)	0.28	0.26	0.22	0.27	0.28	0.28	0.23	0.17
Co/Mo (3/4位置点)	0.34	0.31	0.27	0.29	0.30	0.30	0.28	0.17
Co/Mo (中心点)	0.38	0.34	0.29	0.31	0.32	0.31	0.33	0.18

由表II-3和表II-4可见, 采用本发明制备的催化剂C1~C7, 活性金属组分Co沿催化剂颗粒的横截面径向从最外缘到中心点浓度逐渐增大, 活性金属组分Ni沿催化剂颗粒的横截面径向从最外缘到中心点浓度逐渐减小, 而对比例催化剂C8活性金属组分Co、Ni在径向处各个位置上的浓度基本相同, 不像本发明制备催化剂呈明显的梯度分布。通过C1、C2和C3发现, 通过控制润湿液I喷浸结束后养生时间, 可以调整活性金属组分Co在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布; 从C2、C6和C7看出, 通过润湿液I的含量变化也能调整活性金属组分Co在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布; 从C4、C5、C6和C7看出, 通过润湿液II的含量及喷浸Mo、Ni、P后催化剂的养生时间, 可以调整活性金属组分Ni在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布。因此, 本发明方法可以方便的调整活性金属组分在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布, 使芳烃饱和性能更好的Mo、Ni在催化剂颗粒边缘浓度较高, 而使加氢脱硫活性更高的Mo、Co在颗粒横截面中心点的浓度较高, 使反

应物分子向催化剂颗粒横截面中心点的扩散过程中，先经过加氢饱和后，再在直接脱硫活性较高的Mo、Co活性位上反应，从而提高催化剂的深度脱硫性能。

5 实施例II-4

本实施例为催化剂的活性评价实验。

10 催化剂活性评价实验在 100ml 小型加氢装置上进行，活性评价前对催化剂进行预硫化。催化剂评价条件为在反应总压 6.0MPa，液时体积空速 2.0 h^{-1} ，氢油比 500: 1，反应温度为 340°C 。活性评价实验用原料油性质见表 II-7，活性评价结果见表 II-8 和 II-9，由表中数据可见，用本发明制备加氢处理催化剂，催化剂的脱硫活性明显高于对比例催化剂。

表 II-7 原料油性质

原料油	常三线柴油
密度 (20°C), g/cm^3	0.8533
馏程, $^\circ\text{C}$	
IBP	217
EBP	375
S, wt%	1.78
N, $\mu\text{g}/\text{g}$	140

15

表 II-8 催化剂活性评价结果

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
相对脱硫活性, %	133	138	132	139	135	132	134	100

表II-9 原料油和加氢处理产物中难脱含硫化合物的含量

	原料油	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
4,6- BMDBT, $\mu\text{g}/\text{g}$	215	14.0	12.5	13.7	12.5	13.3	14.0	13.6	23.8

20 在该表II-9的第一行中，C1表示使用催化剂C1作为加氢处理催化剂

处理所述原料油而获得的加氢处理产物，其他类似理解。

实施例III

以下实施例中使用了圆柱形的氧化铝载体作为所述颗粒状的多孔性耐熔载体，其制备方法如下：取拟薄水铝石干胶粉400g，加入柠檬酸和田菁粉各8g，混和均匀后，加入酸性溶液345g，酸性溶液中HNO₃的重量浓度为3.6%，混捏20min，碾压20min后，在挤条机上挤成圆柱形的载体条。经120℃干燥4h后500℃焙烧4h，得到本发明所用的氧化铝载体C，其载体直径约为1.2mm，长度约为3~5mm，其物化性质如表III-1所示。

表III-1 实施例及对比例中所用氧化铝载体C的物化性质

项目	氧化铝载体C
比表面积, m ² /g	293
孔容, mL/g	0.61
堆积密度, g/100ml	64
饱和吸液量, ml/100g	73

本实施例中所用Mo、Co、P浸渍液中的Mo前驱物为MoO₃，Co前驱物为碱式碳酸钴，P前驱物为磷酸；W、Ni的浸渍液中的W前驱物为偏钨酸铵，Ni前驱物为硝酸镍。

实施例III-1

称取柠檬酸1.5g，在15g水中搅拌溶解，制得润湿液。取氧化铝载体C100g，将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体C上，喷洒时间为10min，润湿液喷洒结束后，得到样品。采用上述同样的方法制备样品三份。润湿液喷洒结束后，第一份样品直接100℃干燥2h，用67.5mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍，经120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的半成品记为B1；润湿液喷洒结束后第二份样品养生1h，经过与催化剂B1相同的后处理步骤，制得的半成品记为B2；润湿液喷洒结束后第三份样品养生5h，经过与催化剂B1相同的后处理步骤，制得的半成品记为B3。

用66mL含W、Ni的浸渍液等体积浸渍上述B1、B2和B3载体，经

120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂分别记为C1、C2和C3。

实施例III-2

称取草酸0.6g, 在4g乙醇中搅拌溶解, 制得润湿液。取氧化铝载体
5 C100g, 将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体C上, 喷洒时间为4min。润湿
液喷洒结束后养生0.5h。用68mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上
述载体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的半成品记为B4。

用67mL含W、Ni的浸渍液等体积浸渍上述载体, 经120℃干燥3h,
480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C4。

10

实施例III-3

称取丙二酸5g, 在20g水中搅拌溶解, 制得润湿液。取氧化铝载体
C100g, 将润湿液均匀喷洒在氧化铝载体C上, 喷洒时间为25min。润湿
液喷洒结束后养生1h, 用51mL含Mo、Co、P浸渍液等体积浸渍上述载
15 体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的半成品记为B5。

用67mL含W、Ni的浸渍液等体积浸渍上述载体, 经120℃干燥3h,
480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C5。

对比例III-1

20 取氧化铝载体C100g, 用73mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍
上述载体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的半成品记为B6。
用67mL含W、Ni的浸渍液等体积浸渍B6, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧
2h后, 获得的催化剂记为C6。

25 表III-2 实施例与对比例催化剂活性金属组分组成

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
催化剂组成						
WO ₃ , wt %	19.4	19.5	19.3	19.3	19.4	19.5
MoO ₃ , wt %	13.2	13.3	13.1	13.2	13.6	13.4
CoO, wt %	2.3	2.4	2.4	2.3	2.3	2.2

NiO, wt %	2.6	2.7	2.6	2.5	2.6	2.5
P ₂ O ₅ , wt %	1.45	1.48	1.47	1.47	1.45	1.48
氧化铝	余量	余量	余量	余量	余量	余量
性质						
比表面积, m ² /g	165	166	163	162	162	165
孔容, mL/g	0.33	0.32	0.33	0.34	0.33	0.33

表III-3 实施例与对比例催化剂中Mo元素沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C ^{Mo} _{out}	0.12	0.29	0.54	0.37	0.29	0.99
C ^{Mo} _{1/4}	0.31	0.41	0.63	0.48	0.40	1.01
C ^{Mo} _{1/2}	0.65	0.78	0.84	0.87	0.79	0.98
C ^{Mo} _{3/4}	0.89	0.93	0.96	0.99	0.96	1.00

5 表III-4 实施例与对比例催化剂中Co元素（活性金属组分B）沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C ^B _{out}	0.14	0.27	0.51	0.32	0.24	0.98
C ^B _{1/4}	0.31	0.45	0.61	0.81	0.42	0.99
C ^B _{1/2}	0.65	0.79	0.86	0.96	0.71	1.02
C ^B _{3/4}	0.92	0.94	0.98	0.99	0.90	1.01

表III-5 实施例与对比例催化剂中W元素沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C ^W _{out}	1.01	1.0	0.98	1.01	0.99	1.01
C ^W _{1/4}	1.0	1.02	1.01	0.99	0.98	1.0
C ^W _{1/2}	0.98	0.99	0.99	0.98	1.0	1.01
C ^W _{3/4}	1.02	1.01	1.0	1.01	1.01	1.01

10

表III-6 实施例与对比例催化剂中Ni元素（活性金属组分A）沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C_{out}^A	1.01	0.99	1.02	0.98	1.0	0.99
$C_{1/4}^A$	1.02	1.02	0.99	1.0	1.02	0.98
$C_{1/2}^A$	1.0	1.01	1.01	0.99	0.99	1.0
$C_{3/4}^A$	0.99	0.99	1.0	0.98	1.01	1.01

由表III-2、表III-3和表III-4可见,采用本发明制备的催化剂C1~C5,活性金属组分Mo、Co沿催化剂颗粒的横截面径向从最外缘到中心点浓度逐渐增大,而对比例催化剂C6活性金属组分Mo、Co在径向处各个位置上的浓度基本相同,不像本发明制备催化剂呈明显的梯度分布。通过C1、C2和C3发现,通过控制润湿液喷洒结束后养生时间,可以调整活性金属组分在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布;从C2、C4和C5看出,通过润湿液的体积变化也能调整活性金属组分Mo、Co在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布。因此本发明催化剂的制备方法与对比例催化剂相比,可以方便的调整活性金属组分在催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布,使加氢脱硫活性更高的Mo、Co在颗粒横截面中心点的浓度较高,使反应物分子向催化剂颗粒横截面中心点的扩散过程中,先经过加氢饱和后,再在直接脱硫活性较高的Mo、Co活性位上反应,从而提高催化剂的深度脱硫性能。

实施例III-4

本实施例为催化剂的活性评价实验。

催化剂活性评价实验在 100ml 小型加氢装置上进行,活性评价前对催化剂进行预硫化。催化剂评价条件为在反应总压 6.0MPa,液时体积空速 2.0 h^{-1} ,氢油比 500:1,反应温度为 340°C 。活性评价实验用原料油性质见表 III-7,活性评价结果见表 III-8 和 III-9,由表中数据可见,用本发明制备加氢处理催化剂,催化剂的脱硫活性明显高于对比例催化剂。

表 III-7 原料油性质

原料油	常三线柴油
密度 (20°C), g/cm^3	0.8533
馏程, $^\circ\text{C}$	

IBP	217
EBP	375
S, wt%	1.78
N, $\mu\text{g/g}$	140

表 III-8 催化剂活性评价结果

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6
相对脱硫活性, %	128	135	130	125	137	100

表III-9 原料油和加氢处理产物中难脱含硫化合物的含量

	原料油	C1	C2	C3	C4	C5	C6
4,6- BMDBT, $\mu\text{g/g}$	215	17.3	16.2	16.9	17.6	15.7	25.5

5

在该表III-9的第一行中，C1表示使用催化剂C1作为加氢处理催化剂处理所述原料油而获得的加氢处理产物，其他类似理解。

实施例IV

10

实施例IV所用氧化铝载体与实施例I相同，即氧化铝载体A。

本实施例中所用Mo、Ni、P和Mo、Co、P浸渍液中的Mo前驱物为 MoO_3 ，Ni前驱物为碱式碳酸镍，Co前驱物为碱式碳酸钴，P前驱物为磷酸。

15

实施例IV-1

称取16.5g聚乙二醇2000（即分子量为2000的聚乙二醇，下同），在计量好的水中搅拌溶解，制得225mL溶液I。用该溶液I浸渍300g的氧化铝载体A，然后进行10h的养生，经过120℃干燥3h后，制得的样品记为B1。

20

用204mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积喷浸上述B1样品，喷浸结束后不经养生直接进行120℃干燥3h，480℃焙烧2h后，获得的样品记为Z1。

称取酒石酸18g，在45g水中搅拌溶解，制得润湿液II。将润湿液II均匀喷浸在Z1上，喷浸时间为15min。润湿液II喷浸结束后，经100℃

干燥2h, 用183mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上述载体, 将浸渍后的样品等分成三份, 其中第一份样品不养生, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为C1; 第二份样品养生1h, 再经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 制得的样品记为C2; 第三份样品养生3h, 再
5 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 制得的样品记为C3。

实施例IV-2

称取21g聚乙二醇1000, 在计量好的水中搅拌溶解, 制得225mL溶液 I。用该溶液 I 等体积浸渍300g的氧化铝载体A, 然后进行5h的养生,
10 经过120℃干燥3h后, 制得的样品记为B4。

用204mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积喷浸B4样品, 喷浸结束后, 将所得的样品平均分成三份。其中第一份样品直接120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为Z4; 第二份样品养生1h, 经过120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 制得的样品记为Z5; 第三份样品养生3h,
15 经过120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 制得的样品记为Z6。

称取苹果酸1.5g, 在6g乙醇中搅拌溶解, 制得润湿液 II。将润湿液 II 均匀喷浸在Z4上, 喷浸时间为5min。用54mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍上述样品, 浸渍结束后养生1h, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C4。用与Z4相同的处理步骤分别处理Z5和
20 Z6样品, 得到的催化剂分别记为C5和C6。

实施例IV-3

称取3g聚乙二醇8000, 在计量好的水溶液中搅拌溶解, 制得75mL溶液 I。用该溶液 I 等体积浸渍100g的氧化铝载体A, 然后进行5h的养生,
25 经过120℃干燥3h后, 制得的样品记为B7。

用69mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积喷浸B7样品, 直接经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为Z7。

称取柠檬酸和丙二酸各3g, 在20g水中搅拌溶解, 制得润湿液 II。取Z7样品100g, 将润湿液 II 均匀喷浸在Z7上, 喷浸时间为25min。润湿液 II 喷浸结束后, 经100℃干燥2h, 用55mL含Mo、Co、P浸渍液等体积浸渍上述样品, 浸渍结束后养生1h, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C7。
30

对比例IV-1

取氧化铝载体A100g, 用75mL含Mo、Ni、P的浸渍液等体积浸渍上述载体后, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的样品记为B8。

- 5 用70mL含Mo、Co、P的浸渍液等体积浸渍B8, 经120℃干燥3h, 480℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为C8。

表IV-1 实施例与对比例催化剂组成

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
组成								
MoO ₃ , wt %	20.4	20.3	20.1	20.0	20.2	20.2	20.1	20.4
CoO, wt %	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	2.1	2.2	2.1
NiO, wt %	2.2	2.3	2.3	2.2	2.4	2.3	2.2	2.3
P ₂ O ₅ , wt %	2.2	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	2.3
Al ₂ O ₃ , wt %	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
第一含Mo浸渍液与第二含Mo浸渍液中Mo的摩尔比	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	1.2	1.0
性质								
比表面积, m ² /g	181	180	179	184	183	182	179	182
孔容, mL/g	0.38	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38

- 10 表IV-2实施例与对比例催化剂中Co元素(活性金属组分B)沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C ^B _{out}	0.15	0.29	0.52	0.32	0.35	0.34	0.31	0.99
C ^B _{1/4}	0.31	0.48	0.62	0.79	0.78	0.80	0.45	0.98
C ^B _{1/2}	0.63	0.82	0.90	0.95	0.96	0.96	0.81	1.00
C ^B _{3/4}	0.91	0.94	0.98	0.99	0.98	1.00	0.95	0.99

表IV-3实施例与对比例催化剂中Ni元素(活性金属组分A)沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C ^A _{out}	2.77	2.80	2.81	2.93	2.53	2.08	2.56	0.99
C ^A _{1/4}	1.89	1.86	1.89	1.96	1.71	1.54	1.73	1.00
C ^A _{1/2}	1.27	1.24	1.24	1.33	1.24	1.16	1.20	1.01
C ^A _{3/4}	1.08	1.09	1.10	1.13	1.08	1.06	1.06	0.98

表 IV-4 实施例与对比例催化剂中 Ni/Mo 沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Ni/Mo (最外表面)	0.42	0.40	0.41	0.42	0.39	0.37	0.40	0.20
Ni/Mo (1/4 位置点)	0.29	0.27	0.28	0.30	0.28	0.27	0.27	0.21
Ni/Mo (1/2 位置点)	0.21	0.22	0.21	0.22	0.20	0.20	0.21	0.20
Ni/Mo (3/4位置点)	0.17	0.18	0.18	0.18	0.16	0.16	0.17	0.22
Ni/Mo (中心点)	0.15	0.16	0.16	0.15	0.14	0.14	0.15	0.22

5 表 IV-5 实施例与对比例催化剂中 Co/Mo 沿催化剂颗粒的横截面径向上的浓度分布

催化剂编号	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Co/Mo (最外表面)	0.06	0.09	0.13	0.08	0.07	0.08	0.08	0.22
Co/Mo (1/4 位置点)	0.14	0.17	0.18	0.18	0.19	0.20	0.13	0.23
Co/Mo (1/2 位置点)	0.31	0.29	0.25	0.31	0.32	0.32	0.26	0.22
Co/Mo (3/4位置点)	0.38	0.36	0.31	0.33	0.35	0.34	0.32	0.23
Co/Mo (中心点)	0.43	0.39	0.33	0.35	0.37	0.36	0.38	0.22

由表IV-2和表IV-3可见，采用本发明制备的催化剂C1~C7，活性金属Co沿催化剂颗粒径向从边缘到中心浓度逐渐增大，活性金属Ni沿催化剂颗粒径向从边缘到中心浓度逐渐减小，而对比例催化剂C8活性金属Co、Ni在径向处各个位置上的浓度基本相同，不像本发明制备催化剂呈明显的梯度分布。通过C1、C2和C3发现，通过控制润湿液II喷浸结束后养生时间，可以调整活性金属Co在催化剂颗粒径向上的分布浓度；从C2、C6和C7看出，通过润湿液II的含量变化也能调整活性金属Co在催化剂颗粒径向上的分布浓度；从C4、C5、C6和C7看出，通过润湿液I的含量及喷浸Mo、Ni、P后催化剂的养生时间，可以调整活性金属Ni在催化剂颗粒径向上的分布浓度。因此，本发明方法可以方便的调整活性金属在催化剂颗粒径向上的分布浓度，使芳烃饱和性能更好的Mo、Ni在催化剂颗粒边缘浓度较高，而使加氢脱硫活性更高的Mo、Co在颗粒中心浓度较高，使反应物分子向催化剂颗粒中心的扩散

过程中，先经过加氢饱和后，再在直接脱硫活性较高的Mo、Co活性位上反应，从而提高催化剂的深度脱硫性能。

实施例IV-4

5 本实施例为催化剂的活性评价实验。

催化剂活性评价实验在 100ml 小型加氢装置上进行，活性评价前对催化剂进行预硫化。催化剂评价条件为在反应总压 6.0MPa，液时空速 2.0 h^{-1} ，氢油比 500: 1，反应温度为 340°C 。活性评价实验用原料油性质见表 IV-6，活性评价结果见表 IV-7 和 IV-8，由表中数据可见，
10 用本发明制备加氢处理催化剂，催化剂的脱硫活性明显高于对比例催化剂。

表 IV-6 原料油性质

原料油	常三线柴油
密度(20°C), g/cm^3	0.8533
馏程, $^\circ\text{C}$	
IBP	217
EBP	375
S, wt%	1.78
N, $\mu\text{g}/\text{g}$	140

15 表 IV-7 催化剂活性评价结果

催化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
相对脱硫活性, %	132	139	133	139	136	133	132	100

表IV-8 原料油和加氢处理产物中难脱含硫化合物的含量

	原料油	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
4,6- BMDBT, $\mu\text{g}/\text{g}$	215	14.1	12.6	14.0	12.8	13.4	14.1	14.3	24.6

在该表IV-8的第一行中，C1表示使用催化剂C1作为加氢处理催化剂处理所述原料油而获得的加氢处理产物，其他类似理解。
20

以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更，而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种加氢处理催化剂，其特征在于，为颗粒状，并且包含多孔性耐熔载体（优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第 II 族、第 III 族和第 IV 族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，进一步优选氧化铝）和在所述多孔性耐熔载体上负载的活性金属组分 A、活性金属组分 B、活性金属组分 C 和任选的助剂组分，其中所述活性金属组分 A 是 Ni，所述活性金属组分 B 选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族金属中的一种或多种，优选选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族非贵金属中的一种或多种，更优选 Co，所述活性金属组分 C 选自元素周期表中第 VIB 族金属中的一种或多种，优选选自 Mo 和 W 中的一种或多种，更优选 Mo，所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种，优选选自氟和磷中的一种或多种，更优选磷，

其中，

所述活性金属组分 A 的浓度分布满足以下条件 (I) 或 (II) 之一，

(I) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布，
(II) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上，同时满足如下的关系式 (1) 和 (2)：

关系式 (1)： $C_{out}^A > C_{1/2}^A > 1$ ，优选 $C_{out}^A > C_{1/4}^A > C_{1/2}^A > C_{3/4}^A > 1$ ，更优选 $C_{out}^A > C_{opt}^A > 1$ ，更优选 $C_{out}^A / C_{1/2}^A = 1.5-2.6$ ，优选为 1.7-2.5，进一步优选 $C_{out}^A / C_{1/4}^A = 1.2-1.8$ ，优选为 1.3-1.7，进一步优选 $C_{1/4}^A / C_{1/2}^A = 1.1-1.7$ ，优选为 1.2-1.6，

关系式 (2)： $C_{out}^A \geq 1.5$ ，优选 $C_{out}^A \geq 2.0$ ，更优选 $C_{out}^A \geq 2.4$ ，但是 $C_{out}^A \leq 5.0$ ，优选 $C_{out}^A \leq 4.0$ ，

其中 C_{out}^A 是所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_A 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值，设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_A 的直线线段的长度是 L_A ， $C_{1/2}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(1/2)L_A$ 处的浓度

与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(1/4)L_A$ 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上距离所述位置点 P_A 为 $(3/4)L_A$ 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^A 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,

并且, 所述活性金属组分 B 的浓度分布满足以下条件 (III) 或 (IV) 之一,

(III) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

(IV) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (3) 和 (4):

关系式 (3): $C_{out}^B < C_{1/2}^B < 1$, 优选 $C_{out}^B < C_{1/4}^B < C_{1/2}^B < C_{3/4}^B < 1$, 更优选 $C_{out}^B < C_{opt}^B < 1$, 更优选 $C_{out}^B / C_{1/2}^B = 0.2-0.8$, 优选为 $0.2-0.7$, 进一步优选 $C_{out}^B / C_{1/4}^B = 0.3-0.9$, 优选为 $0.3-0.85$, 进一步优选 $C_{1/4}^B / C_{1/2}^B = 0.4-0.9$, 优选为 $0.4-0.87$,

关系式 (4): $C_{out}^B \leq 0.80$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.70$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.68$, 优选 $C_{out}^B \leq 0.60$, 但是 $C_{out}^B \geq 0.10$, 优选 $C_{out}^B \geq 0.20$,

其中 C_{out}^B 是所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_B 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_B 的直线线段的长度是 L_B , $C_{1/2}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(1/2)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(1/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上距离所述位置点 P_B 为 $(3/4)L_B$ 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^B 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点

P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,

前提是, 所述活性金属组分 A 的浓度分布和所述活性金属组分 B 的浓度分布不同时满足前述条件 (I) 和 (III),

5 优选的是, 所述活性金属组分 A 的浓度分布满足前述条件 (II), 同时所述活性金属组分 B 的浓度分布满足前述条件 (IV)。

2. 按照权利要求1所述的加氢处理催化剂, 其比表面积 (BET法) 为 $100 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选 $120 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 (BET法) 为 $0.20 \sim 0.60 \text{ ml/g}$, 优选 $0.20 \sim 0.50 \text{ ml/g}$ 。

10 3. 按照权利要求1所述的加氢处理催化剂, 其中以所述催化剂的重量为基准, 所述多孔性耐熔载体的含量为 $45 \sim 89 \text{ wt}\%$ 、 $46 \sim 87 \text{ wt}\%$ 或者 $55 \sim 85 \text{ wt}\%$, 优选余量; 所述活性金属组分 A (以 NiO 为计) 的含量为 $1 \sim 8 \text{ wt}\%$; 所述活性金属组分 B (以其相应的氧化物为计, 比如 Co 以 CoO 为计) 的含量最低为 $0.5 \text{ wt}\%$ 、 $1 \text{ wt}\%$ 或者 $1.5 \text{ wt}\%$, 最高为 $6 \text{ wt}\%$ 或 $8 \text{ wt}\%$; 所述活性金属组分 C (以其相应的氧化物为计) 的含量为 $6 \sim 60 \text{ wt}\%$, 优选 $6 \sim 40 \text{ wt}\%$, 特别是 Mo (以 MoO_3 为计) 的含量最低是 $6 \text{ wt}\%$ 、 $8 \text{ wt}\%$ 或者 $10 \text{ wt}\%$, 最高为 $26 \text{ wt}\%$ 、 $32 \text{ wt}\%$ 或者 $40 \text{ wt}\%$, 和/或, W (以 WO_3 为计) 的含量是 $6 \sim 28 \text{ wt}\%$; 以及所述助剂组分 (以元素为计) 的含量为 $30 \text{ wt}\%$ 以下, 优选 $20 \text{ wt}\%$ 以下, 特别是磷 (以 P_2O_5 为计) 的含量
20 为 $1 \sim 6 \text{ wt}\%$ 。

4. 按照权利要求 1 所述的加氢处理催化剂, 其中所述活性金属组分 C 是 Mo, 其中所述 Mo 的浓度分布满足以下条件 (V) 或 (VI) 之一,

(V) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

25 (VI) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (5) 和 (6):

关系式 (5): $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < 1$, 优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{1/4}^{\text{Mo}} < C_{1/2}^{\text{Mo}} < C_{3/4}^{\text{Mo}} < 1$, 更优选 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}} < C_{\text{opt}}^{\text{Mo}} < 1$,

关系式 (6): $0.08 \leq C_{\text{out}}^{\text{Mo}} \leq 0.70$,

30 其中 $C_{\text{out}}^{\text{Mo}}$ 是所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_{Mo} 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上

连接所述中心点与所述位置点 P_{Mo} 的直线线段的长度是 L_{Mo} , $C_{1/2}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/2)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(3/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{opt}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo}) 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值,

或者,

所述活性金属组分 C 是 Mo 和 W 的组合, 其中所述 Mo 的浓度分布满足以下条件 (V) 或 (VI) 之一, 而所述 W 的浓度分布满足以下条件 (VII) 或 (VIII) 之一,

(V) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布,

(VI) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (5) 和 (6):

关系式 (5): $C_{out}^{Mo} < C_{1/2}^{Mo} < 1$, 优选 $C_{out}^{Mo} < C_{1/4}^{Mo} < C_{1/2}^{Mo} < C_{3/4}^{Mo} < 1$, 更优选 $C_{out}^{Mo} < C_{opt}^{Mo} < 1$,

关系式 (6): $0.08 \leq C_{out}^{Mo} \leq 0.70$,

其中 C_{out}^{Mo} 是所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_{Mo} 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在所述催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_{Mo} 的直线线段的长度是 L_{Mo} , $C_{1/2}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/2)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{1/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(1/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{3/4}^{Mo}$ 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线线段上距离所述位置点 P_{Mo} 为 $(3/4)L_{Mo}$ 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓

度的比值, C_{Mo}^{opt} 是所述活性金属组分 Mo 在所述直线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_{Mo}) 处的浓度与所述活性金属组分 Mo 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, (VII) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上基本上均匀分布, (VIII) 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 同时满足如下的关系式 (7) 和 (8):

关系式 (7): $C_{Mo}^{out} > C_{Mo}^{1/2} > 1$, 优选 $C_{Mo}^{out} > C_{Mo}^{1/4} > C_{Mo}^{1/2} > C_{Mo}^{3/4} > 1$, 更优选 $C_{Mo}^{out} > C_{Mo}^{opt} > 1$, 关系式 (8): $7.0 \geq C_{Mo}^{out} \geq 1.2$, 其中 C_{Mo}^{out} 是所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面的最外缘上任意位置点 P_W 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设在该催化剂颗粒的横截面上连接所述中心点与所述位置点 P_W 的直线段的长度是 L_W , $C_{Mo}^{1/2}$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/2)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{Mo}^{1/4}$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线段上距离所述位置点 P_W 为 $(1/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{Mo}^{3/4}$ 是所述活性金属组分 W 在所述直线段上距离所述位置点 P_W 为 $(3/4)L_W$ 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, C_{Mo}^{opt} 是所述活性金属组分 W 在所述直线段上任意位置点 (不包括所述中心点和所述位置点 P_W) 处的浓度与所述活性金属组分 W 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值。

5. 按照权利要求 1 所述的加氢处理催化剂, 其中根据所述关系式 (1), 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_A 至所述中心点, 所述活性金属组分 A 的浓度沿着所述直线段基本上逐渐降低, 优选满足如下的关系式 (1'), 前提是当 $(d_A - d_{1A})/L_A$ 为 5% 以下 (优选 2% 以下, 更优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下) 时, $C_A^{opt-1} > 90\% C_A^{opt-2}$ (优选 $C_A^{opt-1} > 95\% C_A^{opt-2}$, 更优选 $C_A^{opt-1} > 98\% C_A^{opt-2}$) 成立, 更优选所述关系式 (1) 为如下的关系式 (1'),

关系式 (1'): $C_A^{out} > C_A^{opt-1} > C_A^{opt-2} > 1$,

其中, C_A^{opt-1} 是所述活性金属组分 A 在所述直线段上任意位置

点 opt-1 (不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{\text{opt-2}}^A$ 是所述活性金属组分 A 在所述直线线段上任意位置点 opt-2 (不包括所述中心点和所述位置点 P_A) 处的浓度与所述活性金属组分 A 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_A$, 而所述位置点 P_A 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_A$, 则 $d1_A/d2_A < 1$,

或者,

根据所述关系式 (3), 在每个所述催化剂颗粒的横截面上, 从所述位置点 P_B 至所述中心点, 所述活性金属组分 B 的浓度沿着所述直线线段基本上逐渐增加, 优选满足如下的关系式 (3'), 前提是当 $(d2_B - d1_B)/L_B$ 为 5% 以下 (优选 2% 以下, 更优选 1% 以下, 更优选 0.5% 以下) 时, $C_{\text{opt-1}}^B < 110\% C_{\text{opt-2}}^B$ (优选 $C_{\text{opt-1}}^B < 105\% C_{\text{opt-2}}^B$, 更优选 $C_{\text{opt-1}}^B < 102\% C_{\text{opt-2}}^B$) 成立, 更优选所述关系式 (3) 为如下的关系式 (3'),

关系式 (3'): $C_{\text{out}}^B < C_{\text{opt-1}}^B < C_{\text{opt-2}}^B < 1$,

其中, $C_{\text{opt-1}}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-1 (不包括所述中心点和所述位置点 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, $C_{\text{opt-2}}^B$ 是所述活性金属组分 B 在所述直线线段上任意位置点 opt-2 (不包括所述中心点和所述位置点 P_B) 处的浓度与所述活性金属组分 B 在该催化剂颗粒的横截面上中心点处的浓度的比值, 设所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-1 之间的直线距离为 $d1_B$, 而所述位置点 P_B 与所述位置点 opt-2 之间的直线距离为 $d2_B$, 则 $d1_B/d2_B < 1$ 。

6. 按照权利要求 1 所述的加氢处理催化剂, 其中在所述催化剂颗粒的最外表面上, 所述活性金属组分 A 的浓度与所述活性金属组分 C 的浓度的比值 (优选 Ni 的浓度与 Mo 的浓度的比值、Ni 的浓度与 W 的浓度的比值或者 Ni 的浓度与 (W+Mo) 的浓度的比值) 为 0.22 ~ 0.80, 优选 0.30 ~ 0.70, 和/或, 在所述催化剂颗粒的中心点处, 所述活性金属组分 B 的浓度与所述活性金属组分 C 的浓度的比值 (优选 Co 的浓度与 Mo 的浓度的比值) 为 0.20 ~ 0.78, 优选 0.25 ~ 0.65。

7. 一种加氢处理催化剂的制造方法, 至少包括以下步骤:

(1-1) 采用不饱和浸渍法, 在颗粒状的多孔性耐熔载体 (优选选

自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第 II 族、第 III 族和第 IV 族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，进一步优选氧化铝) 上负载吸附剂 I，并任选同时负载碳原子数为 1~5 的有机醇（特别是一元或多元醇，优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种），其中所述吸附剂 I 选自碳原子数为 2~15 的有机羧酸（特别是一元或多元羧酸，优选二元羧酸）及其铵盐中的一种或多种，优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种，所述吸附剂 I 的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1~10wt%，所述有机醇的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1~10wt%，

(1-2) 在步骤 (1-1) 获得的产物上负载活性金属组分 B、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分，其中所述活性金属组分 B 选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族金属中的一种或多种，优选 Co，所述活性金属组分 C 选自元素周期表中第 VIB 族金属中的一种或多种，优选选自 Mo 和 W 中的一种或多种，更优选 Mo，所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种，优选选自氟和磷中的一种或多种，更优选磷，和

(1-3) 在步骤 (1-1) 开始之前和/或在步骤 (1-2) 结束之后，在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分 A、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分，其中所述活性金属组分 A 是 Ni，

前提是通过步骤 (1-2) 和步骤 (1-3) 中的至少一方（优选通过步骤 (1-2) 和步骤 (1-3) 的组合）来负载所述活性金属组分 C，或者，

至少包括以下步骤：

(2-1) 采用饱和浸渍法或过量浸渍法，在颗粒状的多孔性耐熔载体（优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种，更优选选自元素周期表中第 II 族、第 III 族和第 IV 族元素的氧化物中的一种或多种，更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种，

进一步优选氧化铝)上负载吸附剂II,其中所述吸附剂II选自数均分子量Mn(GPC法测量)为400~10000的多元醇,优选选自数均分子量Mn(GPC法测量)为1000~8000的多元醇,更优选选自数均分子量Mn(GPC法测量)为1000~8000的聚醚二醇(特别是聚乙二醇),所述吸
5 附剂II的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%;

(2-2)在步骤(2-1)获得的产物上负载活性金属组分A、任选的活性金属组分C和任选的助剂组分,其中所述活性金属组分A是Ni,所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种,优选选自Mo和W中的一种或多种,更优选Mo,所述助剂组分选自
10 氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种,优选选自氟和磷中的一种或多种,更优选磷,和

(2-3)在步骤(2-1)开始之前和/或在步骤(2-2)结束之后,在所述多孔性耐熔载体上负载活性金属组分B、任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分,其中所述活性金属组分B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种,优选Co,
15 中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种,优选Co,

前提是通过步骤(2-2)和步骤(2-3)中的至少一方(优选通过步骤(2-2)和步骤(2-3)的组合)来负载所述活性金属组分C,

或者,

至少包括以下步骤:

(3-1)采用不饱和浸渍法,在颗粒状的多孔性耐熔载体(优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种,更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种,更优选选自元素周期表中第II族、第III族和第IV族元素的氧化物中的一种或多种,更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种,进一步优
20 选氧化铝)上负载吸附剂I,并任选同时负载碳原子数为1~5的有机醇(特别是一元或多元醇,优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种),其中所述吸附剂I选自碳原子数为2~
25 15的有机羧酸(特别是一元或多元羧酸,优选二元羧酸)及其铵盐中的一种或多种,优选选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四
30 乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种,所述吸附剂I的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%,所述有机

醇的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1 ~ 10wt%,

(3-2) 在步骤 (3-1) 获得的产物上负载活性金属组分 B、任选的活性金属组分 C 和任选的助剂组分, 其中所述活性金属组分 B 选自元素周期表中除 Ni 以外的其他第 VIII 族金属中的一种或多种, 优选 Co, 所述活性金属组分 C 选自元素周期表中第 VIB 族金属中的一种或多种, 优选选自 Mo 和 W 中的一种或多种, 更优选 Mo, 所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种, 优选选自氟和磷中的一种或多种, 更优选磷,

(3-3) 采用饱和浸渍法或过量浸渍法, 在步骤 (3-2) 获得的产物上负载吸附剂 II, 其中所述吸附剂 II 选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 400 ~ 10000 的多元醇, 优选选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 1000 ~ 8000 的多元醇, 更优选选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 1000 ~ 8000 的聚醚二醇 (特别是聚乙二醇), 所述吸附剂 II 的用量为所述多孔性耐熔载体的 0.1 ~ 10wt%;

(3-4) 在步骤 (3-3) 获得的产物上负载活性金属组分 A、任选的所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分, 其中所述活性金属组分 A 是 Ni, 和

(3-5) 任选在步骤 (3-1) 开始之前、在步骤 (3-2) 结束之后但在步骤 (3-3) 开始之前和/或在步骤 (3-4) 结束之后, 在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分 C 和任选的所述助剂组分,

前提是通过步骤 (3-2)、步骤 (3-4) 和步骤 (3-5) 中的至少一方 (优选通过步骤 (3-2) 和步骤 (3-4) 的组合) 来负载所述活性金属组分 C,

或者,

至少包括以下步骤:

(4-1) 采用饱和浸渍法或过量浸渍法, 在颗粒状的多孔性耐熔载体 (优选选自多孔性耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自多孔性无机耐熔氧化物中的一种或多种, 更优选选自元素周期表中第 II 族、第 III 族和第 IV 族元素的氧化物中的一种或多种, 更优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化硅镁和氧化铝镁中的一种或多种, 进一步优选氧化铝) 上负载吸附剂 II, 其中所述吸附剂 II 选自数均分子量 Mn (GPC 法测量) 为 400 ~ 10000 的多元醇, 优选选自数均分子量 Mn

(GPC法测量)为1000~8000的多元醇,更优选选自数均分子量Mn(GPC法测量)为1000~8000的聚醚二醇(特别是聚乙二醇),所述吸附剂II的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%;

(4-2)在步骤(4-1)获得的产物上负载活性金属组分A、任选的
5 活性金属组分C和任选的助剂组分,其中所述活性金属组分A是Ni,所述活性金属组分C选自元素周期表中第VIB族金属中的一种或多种,优选选自Mo和W中的一种或多种,更优选Mo,所述助剂组分选自氟、硅、磷、钛、锆和硼中的一种或多种,优选选自氟和磷中的一种或多种,更优选磷,

10 (4-3)采用不饱和浸渍法,在步骤(4-2)获得的产物上负载吸附剂I,并任选同时负载碳原子数为1~5的有机醇(特别是一元或多元醇,优选选自乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇和木糖醇中的一种或多种),其中所述吸附剂I选自碳原子数为2~15的有机羧酸(特别是一元或多元羧酸,优选二元羧酸)及其铵盐中的一种或多种,优选
15 选自醋酸、草酸、乳酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、三氯乙酸、一氯乙酸、巯基乙酸、巯基丙酸、乙二胺四乙酸、氮川三乙酸、环乙二胺四乙酸以及它们的铵盐中的一种或多种,所述吸附剂I的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%,所述有机醇的用量为所述多孔性耐熔载体的0.1~10wt%,

20 (4-4)在步骤(4-3)获得的产物上负载活性金属组分B、任选的所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分,其中所述活性金属组分B选自元素周期表中除Ni以外的其他第VIII族金属中的一种或多种,优选Co,和

(4-5)任选在步骤(4-1)开始之前、在步骤(4-2)结束之后但在
25 在步骤(4-3)开始之前和/或在步骤(4-4)结束之后,在所述多孔性耐熔载体上负载所述活性金属组分C和任选的所述助剂组分,

前提是通过步骤(4-2)、步骤(4-4)和步骤(4-5)中的至少一方(优选通过步骤(4-2)和步骤(4-4)的组合)来负载所述活性金属组分C。

30 8. 按照权利要求7所述的制造方法,还包括以下步骤至少之一:

(I)在步骤(1-1)结束之后但在步骤(1-2)开始之前,将所获得的产物养生0.5~8h(优选0.5~6h)或者不经过养生,然后/或者在温

度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(II)在步骤(1-2)结束之后但在步骤(1-3)开始之前,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(III)在步骤(1-3)结束之后,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(IV)在步骤(2-1)结束之后但在步骤(2-2)开始之前,将所获得的产物养生1~12h(优选4~12h),然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(V)在步骤(2-2)结束之后但在步骤(2-3)开始之前,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(VI)在步骤(2-3)结束之后,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(VII)在步骤(3-1)结束之后但在步骤(3-2)开始之前,将所获得的产物养生0.5~8h(优选0.5~6h)或者不经过养生,然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(VIII)在步骤(3-2)结束之后但在步骤(3-3)开始之前,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(IX)在步骤(3-3)结束之后但在步骤(3-4)开始之前,将所获得的产物养生1~12h(优选4~12h),然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(X)在步骤(3-4)结束之后但在步骤(3-5)开始之前,将所获

得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(XI)在步骤(3-5)结束之后,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤,

(XII)在步骤(4-1)结束之后但在步骤(4-2)开始之前,将所获得的产物养生1~12h(优选4~12h),然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(XIII)在步骤(4-2)结束之后但在步骤(4-3)开始之前,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(IXV)在步骤(4-3)结束之后但在步骤(4-4)开始之前,将所获得的产物养生0.5~8h(优选0.5~6h)或者不经过养生,然后/或者在温度60~250℃(优选100~200℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(XV)在步骤(4-4)结束之后但在步骤(4-5)开始之前,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤;

(XVI)在步骤(4-5)结束之后,将所获得的产物养生0.5~6h(优选0.5~4h)或者不经过养生,在温度70~200℃(优选100~160℃)下干燥0.5~20h(优选1~6h)和在温度300~750℃(优选400~650℃)下焙烧0.5~20h(优选1~6h)的步骤。

9. 按照权利要求7所述的制造方法,其中所述活性金属组分C包括Mo,并且通过选自步骤(1-2)和步骤(1-3)的组合、步骤(2-3)和步骤(2-2)的组合、步骤(3-2)和步骤(3-4)的组合或者步骤(4-4)和步骤(4-2)的组合来负载所述Mo,并且在所述组合中,前一步骤的Mo负载量与后一步骤的Mo负载量的摩尔比例为0.4~2.5:1,优选0.4~2.0:1。

10. 按照权利要求1所述的加氢处理催化剂或者按照权利要求7所述的制造方法制造的加氢处理催化剂在重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫中作为加氢脱硫催化剂的应用。

11. 一种重质馏分油（尤其是柴油）的加氢脱硫方法，包括使该重
5 质馏分油的进料与按照权利要求1所述的加氢处理催化剂或者按照权利要求7所述的制造方法制造的加氢处理催化剂在加氢脱硫条件下接触的步骤。