

加氢催化剂的级配系统和应用以及加氢催化剂的级配方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2021 年 10 月 25 日提交的中国专利申请 202111243451.4 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及油品加氢领域，涉及一种加氢催化剂的级配系统和应用以及加氢催化剂的级配方法。

背景技术

现代炼油技术中，加氢裂化是指通过加氢反应使原料中有 10% 以上的大分子化合物变为小分子化合物的那些加氢工艺过程，它具有原料适应性强、生产方案灵活性大、产品质量好等特点，能够将各种重质劣质进料直接转化为市场急需的优质喷气燃料、柴油、润滑油基础料以及化工石脑油和尾油蒸汽裂解制乙烯原料等，已成为现代炼油和石油化学工业中最重要的重油深度加工工艺之一，在国内外获得了日益广泛的应用。

加氢裂化技术的核心是催化剂，包括预处理催化剂和裂化催化剂。其中加氢裂化预处理催化剂的主要作用是：加氢脱除原料中含有的硫、氮、氧和重金属等杂质以及加氢饱和多环芳烃，改善油品的性质。因为原料油中的氮化物尤其是碱性氮化物可以毒害裂化催化剂的酸中

心，因此，加氢脱氮性能是衡量加氢裂化预处理催化剂的重要指标。

工业装置为绝热反应器，随着反应进行，反应温度大幅度提高，氢分压有所降低，硫化氢、氨气分压增大，反应物中的氮含量降低，剩余的含氮化合物为难进行脱氮反应的分子，一般为多侧链结构。催化剂的上下床层反应条件存在很大区别。为适应这种反应环境的不同，可进行催化剂级配体系开发，最大限度提高催化剂的使用性能，延长使用周期。

CN112725014 A 公开一种加氢处理催化剂的级配方法，所述方法装填 N 个催化剂床层，N 为大于 2 的整数，其中第 m 个催化剂床层装填的催化剂 250℃-500℃酸含量最高，m 为大于 1 小于 N 的整数，其中 1 至 m 催化剂床层装填的催化剂 250℃-500℃酸含量呈增加趋势，m 至 N 催化剂床层装填的催化剂 250℃-500℃酸含量呈降低趋势，所述催化剂床层的反应温度沿着物流呈增加趋势。所述方法不仅能提高加氢处理反应器的总脱氮、脱硫性能，而且提高催化剂体系性能的稳定性。

CN109718867 A 涉及加氢精制催化剂领域，公开了加氢精制催化剂体系及其应用以及加氢精制催化剂的制备方法和馏分油的加氢精制方法。催化剂体系包括第一和第二催化剂床层；第一催化剂含氧化铝、加氢脱硫催化活性组分和羧酸；第二催化剂含无机耐火组分、加氢脱硫催化活性组分和羧酸；第二无机耐火组分含无定型硅铝和/或分子筛以及氧化铝；第一和第二催化剂均具有 4-40nm 的孔径和 100-300nm 的孔径，且孔径在 4-40nm 的孔体积占总孔体积的 60-95%，

100-300nm 的孔体积占总孔体积的 0.5-30%。第一和第二催化剂具有 100-300nm 孔径，性能较好，制备流程缩短，且催化剂体系处理馏分油的能力得到了提升。

CN106669861A 公开了一种加氢裂化催化剂级配方法及催化柴油加氢转化工艺。本发明的加氢裂化催化剂级配方法，包括以下内容：将加氢裂化反应器沿物料流动方向等分为 2-8 个反应区，每个反应区内混合装填加氢裂化催化剂和再生催化剂，各反应区内的加氢裂化催化剂与再生催化剂的质量比为 10:1-1:10，沿物料流动方向，各反应区内的加氢裂化催化剂与再生催化剂的质量比逐渐减小。其同时提供一种利用上述催化剂级配的催化柴油加氢转化工艺。其通过在裂化反应器内级配装填不同反应性能的催化剂，提高了转化过程柴油/汽油组分加氢选择性，提高了高辛烷值汽油产品的收率。

发明内容

本发明提供一种加氢催化剂的级配系统和应用以及加氢催化剂的级配方法。将本发明提供的加氢催化剂的级配系统应用于油品加氢过程中，不仅具有提高的总脱氮性能，而且具有提高的芳烃饱和性能。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂的级配系统，该系统包括沿物流方向依次装填的 M 个加氢催化剂，其中，M 为 2 以上的整数；

其中，第 N 个加氢催化剂的 R 值不小于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，且至少一个第 N 个加氢催化剂的 R 值大于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，其中，N 为 2 以上，且不大于 M 的整数；

其中，R 值为 X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的摩尔含量与 X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中以氧化物计第 VIII 族金属元素的重量含量的比值。

优选地，所述第 N 个加氢催化剂的 R 值比第 N-1 个加氢催化剂的 R 值高 1%-20%，优选高 2%-10%。

本发明第二方面提供第一方面所述加氢催化剂的级配系统在油品加氢处理中的应用，优选在油品加氢裂化中的应用，更优选在油品加氢裂化预处理中的应用。

本发明第三方面提供一种加氢催化剂的级配方法，该方法在第一方面所述加氢催化剂的级配系统中进行。

优选地，第 N 个加氢催化剂床层的反应温度不低于第 1 个加氢催化剂床层的反应温度。

本发明提供的加氢催化剂的级配系统，采用不同表面镍原子浓度的加氢催化剂进行级配，有利于提高装置的整体脱氮效果，而且也提高了催化剂体系的加氢饱和性能。

具体实施方式

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

本发明第一方面提供一种加氢催化剂的级配系统，该系统包括沿物流方向依次装填的 M 个加氢催化剂，其中，M 为 2 以上的整数；

其中，第 N 个加氢催化剂的 R 值不小于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，且至少一个第 N 个加氢催化剂的 R 值大于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，其中，N 为 2 以上，且不大于 M 的整数；

其中，R 值为 X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的摩尔含量与 X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中以氧化物计第 VIII 族金属元素的重量含量的比值。

无特殊说明情况下，X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的含量指的是通过 X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中以元素计的第 VIII 族金属元素的摩尔百分含量。

在本发明中，X 射线光电子能谱（XPS）测试在赛默飞世尔科技公司 MultiLab 2000 型 X 射线光电子能谱仪上进行，激发源 $MgK\alpha$ ，以 $Cl1s$ （284.8eV）为内标，校正荷电效应。

无特殊说明情况下，X 射线荧光光谱（XRF）表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的含量指的是通过 X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中以氧化物计的第 VIII 族金属元素的重量百分含量。

在本发明中，X 射线荧光光谱（XRF）表征采用理学生产的 ZSX100e 波长色散型 X 射线荧光光谱仪，使用 PET 分光晶体分析铝，硅等元素，使用 $LiF1$ 分光晶体分析 Ni、Co、Mo 和 W 等元素，并将结果使用无标样分析软件 ZSX 进行归一化处理。

根据本发明，可以理解的是，本发明提供的级配系统中包括沿物

流方向依次装填的 M 个加氢催化剂，对具体装填方式没有特别的限定，所述 M 个加氢催化剂可以装填于 M 个加氢催化剂床层中，也可以是将其中的两个或者多个加氢催化剂装填于 1 个加氢催化剂床层中，只要使得物流依次与 M 个加氢催化剂接触即可。本发明对所述加氢催化剂床层的设置也没有特别的限定，其可以设置于同一个加氢反应器中，也可以设置于串联的两个以上的加氢反应器中，同样只要保证 M 个加氢催化剂是按照沿物流方向依次装填即可。

在本发明中，沿物流方向依次装填的加氢催化剂的 R 值呈从低到高的趋势，即第 N 个催化剂的 R 值不小于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值。其中，R 值呈从低到高的趋势指的是整个系统整体上呈现从低到高的趋势，但允许存在一个或多个装填的加氢催化剂的 R 值与上一个加氢催化剂的 R 值相同或相近。

本发明所述的“至少一个第 N 个加氢催化剂的 R 值大于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值”指的是整个系统中至少存在一个装填于在后（第 N 个）的加氢催化剂的 R 值需要大于装填于在先（第 N-1 个）的加氢催化剂的 R 值。

本发明对所述加氢催化剂的装填以及加氢催化剂床层的设置没有特别的限定，本领域技术人员可以以任何手段实现本发明的方案，均在本发明提供的级配系统保护范围之内。

本发明对 M 的取值范围选择较宽，也就是对于级配系统中装填的加氢催化剂的个数选择范围较宽，兼顾效果和经济角度考虑，优选地，M 为 3 以上的整数，可以为 3-10 的整数，例如：3、4、5、6、7、

8、9 或者 10，优选为 3-7。

根据本发明的一种优选实施方式，所述第 N 个加氢催化剂的 R 值比第 N-1 个加氢催化剂的 R 值高 1%-20%，优选高 2%-10%。采用该种优选实施方式更有利于提高级配系统的加氢脱氮和芳烃饱和能力。

根据本发明提供的级配系统，X 射线光电谱表征的加氢催化剂中以摩尔含量计的第 VIII 族金属元素的含量优选为 0.1-6%，进一步优选为 0.5-3%。

根据本发明提供的级配系统，X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中以氧化物重量计的第 VIII 族金属元素的含量优选为 1-15%，进一步优选为 1.5-10%。

根据本发明的一种优选实施方式，加氢催化剂的 R 值为 3-150%，优选为 10-50%。

根据本发明的一种优选实施方式，第 N-1 个加氢催化剂的还原温度不低于第 N 个加氢催化剂的还原温度，所述加氢催化剂的还原温度是指通过 H₂-TPR 表征得到的还原峰的峰顶温度。在该种优选实施方式下，沿物流方向依次装填的 M 个加氢催化剂中，加氢催化剂的还原温度呈从高到低的趋势，其中，还原温度呈从高到低的趋势指的是整个系统整体上呈现从高到低的趋势，但允许存在一个或多个加氢催化剂的还原温度与上一个加氢催化剂的还原温度相同或相近。

优选情况下，第 N-1 个加氢催化剂的还原温度比第 N 个加氢催化剂床层的还原温度高 5-150℃，更优选高 10-50℃。

在本发明中,所述加氢催化剂的还原温度通过 H₂-TPR 表征得到。具体地,所述 H₂-TPR 表征采用美国 Altamira 公司的全自动化学吸附仪(AMI-200 型)。载气为高纯氩气,以 5 体积% H₂-Ar 作为反应气并程序升温至 700℃,升温速率为 10℃/min。

优选地,装填的第 1 个加氢催化剂的还原温度为 350-550℃。

本发明对各加氢催化剂的装填量没有特别的限定,本领域技术人员可以在上述公开的前提下进行适应性匹配。优选地,相邻加氢催化剂装填体积比为 1:20-20:1,优选 1:10-10:1,进一步优选 1:5-5:1。

本发明提供的级配系统中,各加氢催化剂载体和活性组分可以相同,也可以不同。本发明对所述加氢催化剂的组成没有特别的限定,本领域中能够应用于加氢处理反应中的催化剂均可适用本发明。优选地,各加氢催化剂各自独立地包括载体、第 VIB 族金属活性组分和第 VIII 族金属活性组分。

优选地,第 VIB 族金属活性组分为 W 和/或 Mo,第 VIII 族金属活性组分为 Ni 和/或 Co。

所述载体可以为本领域常规使用的各种无机耐热氧化物,优选地,所述载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化硼和二氧化钛中的至少一种。

本发明中,所述载体中还可以含有掺杂元素,所述掺杂元素例如可以为磷、硅、硼、氟、钠等元素中的一种或几种。所述掺杂元素的添加量可以为常规添加量,优选占载体质量的 0.5%-6%。

本发明对各加氢催化剂的组成选择范围较宽,可以在较大范围内

变化调整，只要满足上述级配系统中的趋势即可。各加氢催化剂中第VIB族金属活性组分、第VIII族金属活性组分的含量可以相同，也可以不同。沿物流方向，不同加氢催化剂中第VIII族金属活性组分和第VIB族金属活性组分的含量可以各自独立地呈现由低到高、由高到低、平稳或者无序的趋势，本发明对此没有特别的限定。优选情况下，第N个加氢催化剂的第VIII族金属活性组分和第VIB族金属活性组分的含量不小于第N-1个加氢催化剂的第VIII族金属活性组分和第VIB族金属活性组分的含量。

优选地，以加氢催化剂的总重量为基准，以氧化物计第VIB族金属活性组分的含量为9-50重量%，以氧化物计第VIII族金属活性组分的含量为1-15重量%。

在本发明提供的级配系统中，装填的加氢催化剂可以采用市售商品，也可以采用现有的任何催化剂调节技术进行制备。如采用在载体及催化剂制备过程中引入不同无机或有机助剂，改变催化剂的热处理温度等改善第VIII族金属原子分布和控制加氢催化剂的还原温度。以在载体及催化剂制备过程中引入不同无机或有机助剂为例，所述无机助剂可以为氟、硅、磷、硼、镁、锆等中的一种或几种，所述有机助剂可以为含氮有机化合物、含硫有机化合物和含氧有机化合物中的一种或几种。无机助剂或有机助剂可以在任何步骤引入，如在浸渍第VIB族和第VIII族金属组分之前、同时和之后的任一步或几步引入。所述含氮有机化合物可以为至少包含一个共价键氮原子的有机物，如：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，乙二胺四乙酸(EDTA)、氮川三乙酸(NTA)

和环乙二胺四乙酸等。所述含硫有机化合物可以为至少包含一个共价键硫原子的有机物，如硫醇（通式 $R-SH$ ）、硫醚（通式 $R-S-R$ ）、二硫化物（通式 $R-S-S-R$ ），这些含硫有机化合物中的 R 可以为含 1-10 个碳原子的烷基，如乙硫醇、乙丙基硫醚、二甲基二硫等。含硫有机化合物中可以含有一个或多个羧基、羰基、酯、醚、羟基、巯基的基团取代，如巯基乙酸、巯基丙酸、二巯基丙醇等。除上述含硫有机化合物外，还可以为包含砷和亚砷类化合物，如二甲基亚砷、二甲基砷等。所述含氧有机化合物为至少含有一个碳原子和一个氧原子的有机物。含氧部分可为羧基、羰基、羟基部分或它们的组合。这些物质可为酸类，如醋酸、草酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸等，可为醇类，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基乙烷等，可为醚类，如二甘醇、二丙二醇、三甘醇、三丁二醇、四甘醇、聚乙二醇等，可为糖类，如葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖、蔗糖等，也可为酮类、酚类、醛类和脂类。

干燥和/或焙烧热处理温度的不同对加氢催化剂表面第Ⅷ族金属原子浓度同样有重要影响。以 Ni 为例，在低温下处理，相同镍元素质量含量加氢催化剂表面镍原子浓度较高，得到的加氢催化剂还原温度相对较低；在高温下处理，相同镍元素质量含量加氢催化剂表面镍原子浓度较低，得到的加氢催化剂还原温度相对较高。所述低温和高温是相对的，处理的温度范围为 $80-700^{\circ}C$ ，例如可以自定义将热处理温度为 $80-300^{\circ}C$ ，优选为 $120-200^{\circ}C$ 视为低温下处理；热处理温度为 $350-800^{\circ}C$ ，优选为 $400-600^{\circ}C$ 视为高温下处理。

本发明第二方面提供第一方面所述加氢催化剂的级配系统在油品加氢处理中的应用，优选在油品加氢裂化中的应用，更优选在油品加氢裂化预处理中的应用。将本发明提供的级配系统用于油品加氢裂化预处理中，可以极大限度的脱除油品中含有的硫、氮、氧和重金属等杂质，并且能够加氢饱和多环芳烃，改善油品的性质，发挥了较好的加氢裂化预处理作用。

本发明第三方面提供一种加氢催化剂的级配方法，该方法在第一方面所述加氢催化剂的级配系统中进行。

优选地，该方法包括将待加氢处理油品引入所述级配系统中进行加氢反应。具体地，将待加氢处理油品引入所述级配系统中，与装填的第一个加氢催化剂接触，然后依次与级配系统中装填的加氢催化剂接触进行反应。

优选地，所述加氢反应的条件包括：反应压力为 3-20MPa，液时体积总空速为 $0.2-4\text{h}^{-1}$ ，反应温度为 260-430℃；进一步优选地，所述加氢反应的条件包括：反应压力为 8-17MPa，液时体积总空速为 $0.8-2\text{h}^{-1}$ ，反应温度为 300-400℃。

本发明提供所述方法能够处理多种原料，包括石油馏分、煤基液化油、生物质油、页岩油、煤焦油等，优选石油馏分，包括但不限于柴油、VGO、CGO 和 DAO 等中的至少一种。其主要性质优选包括：初馏点在 180℃ 以上，终馏点在 600℃ 以下，密度为 $0.8-0.95\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}(20^\circ\text{C})$ ，氮含量为 $100-6000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，硫含量为 0.05-3 重量%，总芳烃含量 20-80 重量%。

根据本发明提供的方法，优选地，所述加氢反应包括但不限于加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧和加氢饱和中的至少一种。

根据本发明提供的方法，优选地，第 N 个加氢催化剂床层的反应温度不低于第 1 个加氢催化剂床层的反应温度；更优选地，第 N 个加氢催化剂床层的反应温度不低于第 N-1 个加氢催化剂床层的反应温度，优选高 5-50℃，例如 5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃，或者任意二者构成的任意范围。本发明的发明人在研究过程中发现，将具有特定第 VIII 族金属元素分布的加氢催化剂级配系统在上述反应温度变化趋势下更有利于提高级配系统的加氢脱氮和芳烃加氢饱和性能。

本发明中，第 N 个加氢催化剂床层指的是第 N 个加氢催化剂形成的加氢段。

在本发明中，在工业装置中，所述反应温度指的是平均反应温度，加氢为放热反应，加氢催化剂床层温度逐渐上升，取每段催化剂的温度代数和，除以段数，记为所述平均反应温度。实验室评价或者小型装置，如果是固定反应温度，等温操作，则反应温度为所述固定反应温度。

优选地，最后一个加氢催化剂床层的反应温度不高于 410℃，例如为 370-410℃。采用该种优选实施方式更有利于保证级配系统中加氢催化剂的稳定性。

下面结合实施例及对比例来进一步说明本发明提供的级配系统

和应用，但以下实施例不构成对本发明系统和方法的限制。

以下实施例和对比例加氢催化剂中,R 值为 X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的含量与 X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的含量的比值。X 射线光电子能谱表征和 X 射线荧光光谱表征方法如上文所述；还原温度通过 H₂-TPR 测得，具体方法如上文所述。

以下实施例及对比例中如无特殊的说明%均为质量百分数。

以下制备例用于说明加氢催化剂的制备。以下制备例中所用载体的性质如下表 1 所示。

表1 载体物化性质

项目	氧化铝载体Z
比表面积, m ² /g	305
孔容, mL/g	0.73
堆积密度, g/100mL	55
饱和吸液量, mL/100g	92

制备例 1

催化剂 A 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，浸渍液中含有二甘醇和柠檬酸，与镍原子摩尔比为 0.5：0.5：1，经 120℃干燥 3h，540℃焙烧 2h 后，获得的催化剂记为 A。

催化剂 B 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，浸渍液中含有二甘醇和柠檬酸，与镍原子摩尔比为 0.5：0.5：1，经 120℃干燥 3h，440℃焙烧 2h 后，获得的催化剂记为 B。

催化剂 C 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，浸渍液中含有二甘醇和柠檬酸，与镍原子摩尔比为 0.5：0.5：1，经 120℃干燥 3h，获得的催化剂记为 C。

催化剂 D 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，浸渍液中含有二甘醇和柠檬酸，与镍原子摩尔比为 0.5：0.5：1，经 120℃干燥 3h，获得的催化剂记为 D。

制备例 1 制得的催化剂性质如下表 2 所示。

表2 催化剂物化性质

催化剂编号	A	B	C	D
MoO ₃ ， wt%	23.9	24.0	24.3	24.2
NiO， wt%	4.5	4.5	4.3	5.2
比表面积， m ² /g	175	173	172	170
孔容， mL/g	0.41	0.41	0.41	0.40
R， %	21.3	26.2	33.5	30.9
还原温度， °C	435	403	381	378

实施例 1

本实施例用于说明本发明提供的级配系统和级配方法。

所述级配系统包括沿物流方向设置的三个加氢催化剂床层，床层体积分别为 30mL、30mL 和 30mL，控制反应温度分别为 340℃、360℃、380℃。

试验编号为 PS1：沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 A、催化剂 B 和催化剂 C。

试验编号为 PS2: 沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 A、催化剂 A 和催化剂 C。

试验编号为 PS3: 沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 B、催化剂 B 和催化剂 C。

试验编号为 PS4: 沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 A、催化剂 B 和催化剂 D。

实施例 2

本实施例用于说明本发明提供的级配系统和级配方法。

所述级配系统包括沿物流方向设置在同一固定床加氢反应器中的四个加氢催化剂床层, 沿反应物流方向四个反应床层依次装填催化剂 A、催化剂 B、催化剂 D 和催化剂 C, 床层体积分别为 10mL、20mL、30mL 和 30mL, 控制反应温度分别为 330℃、345℃、360℃、380℃。

对比例 1

所述级配系统包括沿物流方向设置在同一固定床加氢反应器中的三个加氢催化剂床层, 床层体积分别为 30mL、30mL 和 30mL, 控制反应温度分别为 340℃、360℃、380℃。

试验编号为 PD1: 沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 C、催化剂 B 和催化剂 A。

试验编号为 PD2: 沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 B、催化剂 B 和催化剂 B。

试验编号为 PD3：沿反应物流方向三个反应床层依次装填催化剂 C、催化剂 C 和催化剂 C。

对比例 2

本对比例用于说明采用常规金属含量由低到高排列的方法，制备 3 种催化剂，并进行级配的方案。

催化剂 cat-21 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，经 120℃干燥 3h，500℃焙烧 2h 后，获得的催化剂记为 cat-21。

催化剂 cat-22 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，经 120℃干燥 3h，500℃焙烧 2h 后，获得的催化剂记为 cat-22。

催化剂 cat-23 的制备方法：用含 Mo、Ni 的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体 Z，经 120℃干燥 3h，500℃焙烧 2h 后，获得的催化剂记为 cat-23。

根据金属含量由低到高的级配原则，对催化剂进行级配，所用的催化剂性质含量及填装方案如表 3 所示。

表3 总金属含量由低到高的级配方案

催化剂编号	Cat-21	Cat-22	Cat-23
MoO ₃ , wt%	18.4	24.0	28.2
NiO, wt%	3.9	4.6	5.3
比表面积, m ² /g	212	182	169
孔容, mL/g	0.45	0.42	0.40

R, %	25.1	23.0	20.4
填装位置	上	中	下
填装量, mL	30	30	30

对比例 3

通过逐渐增加Ni的含量, 来进行级配的方案, 在保持催化剂Mo的含量基本相同的情况下, 对催化剂进行级配, 所用催化剂性质及填装方案如表4所示。

催化剂cat-31的制备方法: 用含Mo、Ni的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体Z, 经120℃干燥3h, 550℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为cat-31。

催化剂cat-32的制备方法: 用含Mo、Ni的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体Z, 经120℃干燥3h, 550℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为cat-32。

催化剂cat-33的制备方法: 用含Mo、Ni的浸渍液等体积浸渍氧化铝载体Z, 经120℃干燥3h, 550℃焙烧2h后, 获得的催化剂记为cat-33。

表4 镍含量由低到高的级配方案

催化剂编号	Cat-31	Cat-32	Cat-33
MoO ₃ , wt%	23.5	23.8	23.3
NiO, wt%	3.0	4.5	6.0
比表面积, m ² /g	184	179	164
孔容, mL/g	0.44	0.43	0.41
R, %	26.6	22.7	19.1
填装位置	上	中	下
填装量, mL	30	30	30

应用例

本应用例对上述实施例和对比例提供的级配系统和级配方法进

行性能评价，该性能评价实验在小型加氢装置上进行，活性评价前对催化剂进行预硫化，硫化条件包括：硫化油为含二甲基二硫醚3体积%的直馏航煤，硫化压力 14.5MPa，液时总体积空速 2h⁻¹，氢油体积比 1000：1，230℃和 370℃分别恒温 8 小时。

评价条件为在反应总压 14.5MPa，液时总体积空速 1h⁻¹，氢油体积比 1000：1，性能评价实验所用原料油性质见表 5，活性评价结果见表 6。

表 6 中所述脱氮活性按 1 级反应计算，计算公式：

相对脱氮活性=ln（产品中氮含量/原料中氮含量）/ln（PD1 产品中氮含量/原料中氮含量）×100%。取对比例 1 中试验 PD1 的脱氮活性为 100%。

表 5 原料油性质

原料油	VGO
密度(20℃)， g/cm ³	0.9153
硫含量， wt%	1.83
氮含量， μg/g	1136
馏程， °C	
IBP/EBP	295/522
总芳烃含量， wt%	44.8

表 6 500 小时催化剂活性评价结果

试验编号	相对脱氮活性， %	总芳烃含量， %
实施例 1		
PS1	137	20.5
PS2	127	20.8
PS3	134	20.6
PS4	139	20.3
实施例 2	131	20.1
对比例 1		
PD1	100	22.6
PD2	104	24.5
PD3	108	20.2
对比例 2	95	23.5
对比例 3	97	25.1

由表 6 的 500 小时催化剂活性评价结果可见，与对比例相比，用本发明提供的加氢催化剂的级配系统，脱氮活性有很大的提高，芳烃饱和性能也较好，可以为加氢裂化段提供优质进料。

权利要求书

1、一种加氢催化剂的级配系统，其特征在于，该系统包括沿物流方向依次装填的 M 个加氢催化剂，其中，M 为 2 以上的整数；

其中，第 N 个加氢催化剂的 R 值不小于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，且至少一个第 N 个加氢催化剂的 R 值大于第 N-1 个加氢催化剂的 R 值，其中，N 为 2 以上，且不大于 M 的整数；

其中，R 值为 X 射线光电子能谱表征的加氢催化剂中第 VIII 族金属元素的摩尔含量与 X 射线荧光光谱表征的加氢催化剂中以氧化物计第 VIII 族金属元素的重量含量的比值。

2、根据权利要求 1 所述的级配系统，其中，M 为 3 以上的整数，优选为 3-7。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的级配系统，其中，所述第 N 个加氢催化剂的 R 值比第 N-1 个加氢催化剂的 R 值高 1%-20%，优选高 2%-10%。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的级配系统，其中，加氢催化剂的 R 值为 3-150%，优选为 10-50%。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的级配系统，其中，第 N-1 个加氢催化剂的还原温度不低于第 N 个加氢催化剂的还原温度，优

选高 5-150℃，更优选高 10-50℃，所述加氢催化剂的还原温度是指通过 H₂-TPR 表征得到的还原峰的峰顶温度；

优选地，装填的第 1 个加氢催化剂的还原温度为 350-550℃。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的级配系统，其中，相邻加氢催化剂装填体积比为 1:20-20:1，优选 1:10-10:1，进一步优选 1:5-5:1。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的级配系统，其中，各加氢催化剂各自独立地包括载体、第VIB族金属活性组分和第VIII族金属活性组分；

优选地，第VIB族金属活性组分为 W 和/或 Mo，第VIII族金属活性组分为 Ni 和/或 Co；

优选地，以加氢催化剂的总重量为基准，以氧化物计第VIB族金属活性组分的含量为 9-50 重量%，以氧化物计第VIII族金属活性组分的含量为 1-15 重量%；

优选地，所述载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化硼和二氧化钛中的至少一种。

8、权利要求 1-7 中任意一项所述的加氢催化剂的级配系统在油品加氢处理中的应用，优选在油品加氢裂化中的应用，更优选在油品加氢裂化预处理中的应用。

9、一种加氢催化剂的级配方法，该方法在权利要求 1-7 中任意一项所述的级配系统中进行。

10、根据权利要求 9 所述的级配方法，其中，该方法包括将待加氢处理油品引入所述级配系统中进行加氢反应；

优选地，所述加氢反应的条件包括：反应压力为 3-20MPa，液时体积总空速为 $0.2-4\text{h}^{-1}$ ，反应温度为 $260-430^{\circ}\text{C}$ ；

进一步优选地，所述加氢反应的条件包括：反应压力为 8-17MPa，液时体积总空速为 $0.8-2\text{h}^{-1}$ ，反应温度为 $300-400^{\circ}\text{C}$ ；

优选地，所述待加氢处理油品选自柴油、VGO、CGO 和 DAO 中的至少一种；

优选地，所述加氢反应包括加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧和加氢饱和中的至少一种。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的级配方法，其中，

第 N 个加氢催化剂床层的反应温度不低于第 1 个加氢催化剂床层的反应温度；

优选地，第 N 个加氢催化剂床层的反应温度不低于第 N-1 个加氢催化剂床层的反应温度，优选高 $5-50^{\circ}\text{C}$ ；

优选地，最后一个加氢催化剂床层的反应温度不高于 410°C 。