

负载型催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及负载型催化剂领域，具体涉及一种载体内部具有轴向贯通孔道的负载型催化剂，所述负载型催化剂能兼顾高强度和高催化活性，及其制备方法和应用。

背景技术

日益增强的环保意识和越来越严格的环保法规迫使炼油界更加注重清洁燃料生产技术开发。未来市场车用燃料趋向于“超低硫”，不能满足排放标准的燃料将无法进入市场。加氢技术作为一种有效的脱硫手段，在清洁车用燃料的生产中发挥着越来越重要的作用，其中高效加氢催化剂则是加氢技术的核心技术。因此，开发具有更高活性和选择性的新型加氢裂化催化剂则成为炼油工业最迫切的需求之一。

费托合成(Fischer - Tropsch process)，又称 FT 合成，是以合成气(一氧化碳和氢气的混合气体)为原料在催化剂和适当条件下合成以液态的烃或碳氢化合物的工艺过程，其是煤、天然气和生物质等非油基资源间接转化为高品位液体燃料和化工原料的一个关键步骤。

加氢裂化催化剂和费托合成催化剂通常采用浸渍法制备，即用含有所需活性组分(如 Ni、Mo、Co、W 等)的溶液浸渍载体，之后进行干燥、焙烧或不焙烧的方法。活性组分、载体均是负载型催化剂的重要组成部分。活性组分负载在载体表面上，并且载体主要用于支持活性组分，从而使催化剂具有特定的物理性状。载体本身一般并不具有催化活性。但载体对负载型催化剂的性能有多方面影响，例如影响到催化剂的反应性能和产物分布。例如，当所用载体的形状不同时，费托合成催化剂的性能将差别很大。因为费托合成是扩散传质问题严重的反应，所以载体具有大的宏观外表面积和短的宏观扩散距离对增加费托合成反应活性和降低甲烷选择性将是有益的。

一个工业催化剂的几何外形和几何尺寸的选择，往往需要在多个方面进行平衡，同时要兼顾催化剂的多个特性。为了实现不同的目标，当前开发了很多种形态的催化剂。常见的有球形，常用于流化态的催化剂，或者对催化剂的流动性有特别要求的催化剂。还有条形，用于

固定床催化剂。在条形的基础上，还进一步发展为圆柱条，三叶形条，四叶形条，其他多叶形条及变形多叶形条。还有桶形条，即圆柱中带孔的条形，如典型的拉西环，十字环、鲍尔环及阶梯环等。还有蜂窝载体，即在堇青石或氧化铝基体上，排布规则的孔道，常用于 SCR 和汽车尾气的处理等。

为了改善催化剂的扩散性能，现有技术公开了一些方法。CN1859975A 公开了一种变形三叶形条形催化剂。CN101134173A 提出一种具有特殊形状的载体、催化剂，所述特殊形状为椭球体，其中在椭球体上开有一条或多条沟槽。据称由于具有较大的外表面积和良好的传质性能，该催化剂可广泛用于如重油加工反应中。CN103269798A 提出一种成型催化剂体。该成型催化剂体具有底部、圆柱体表面、圆柱体轴及至少一个该圆柱体轴平行延伸的连续开口的圆柱体，该圆柱体的底部具有至少 4 个角部，用于低表面的载体。CN105233880A 公开了一种内芯式三叶草形催化剂载体及其制备方法和应用。该载体由两层构成，其中外壳为多孔结构材质，内芯为密实结构的材质并且内芯比表面积小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。该催化剂压碎强度高，用于费托合成催化剂内扩散效应小。

从催化剂及活性金属利用率上考虑，类似于拉西环或十字环之类的中间带有孔道的催化剂的活性利用率最高，其次为蜂窝载体，其次为条形，其次为球形。但催化剂的强度的顺序基本相反。为了在催化剂利用率和强度间取得平衡，一般采用拉西环和蜂窝担体之类形貌的中空载体或催化剂。这种情况下多采用陶瓷等作为基体，因为基体本身强度高，所以即便中间留空后，整体的强度仍然较高。而对于基体本身强度不太高的载体或催化剂材料，则考虑球形或者条形，以避免中间留空导致整体的强度剧烈恶化，甚至导致载体坍塌。在条形形貌的情况下，人们提出通过增加条外界面的曲折程度，增加与外界接触面，在保持强度变化不大的条件下，进一步提高催化剂的活性效率。

另外，为了改善催化剂扩散性能，也有通过添加成型助剂以增加大孔或超大孔的量的方法。CN103418441B 公开了一种加氢精制催化剂，其载体为含炭、纤维素醚和水合氧化铝的成型物。其公开的加氢精制催化剂不仅具有优异的烃油加氢精制性能，同时制备方法简单、生产成本低。CN1115388C 提出一种加氢保护剂及其制备方法，采用炭

黑或有机扩孔剂作为扩孔助剂，据称具有更高的催化剂活性、更低的积碳量更好的活性稳定性和更高的强度。CN101890382B 提出一种催化剂制备方法，除了氧化铝材料外，还包含棒状纳米氧化物。其公开的该方法制备的催化剂孔容大、孔径大，孔道贯穿性好，尤其适用于渣油固定床加氢。

如上所述，现有技术公开的改善扩散的方法包括在载体中引入孔道，使用改性剂优化孔隙和通过特殊外形增加接触面积。引入孔道的方法一般适用于基体本身强度高，或者比表面积较小的情况，而无法用于基体本身强度不高，载体的比表面积大的情况。采用的改性剂优化孔隙的方法，主要还是基于填充物占位造孔，或者添加助剂，或者采用不同性质的水和氧化铝前驱体，通过改善基本单元之间的连接方式来实现孔隙的优化。这种方法的特点是需要的助剂量多，另外得到的孔隙一般孔径较小。

由上可知，现有技术中的催化剂及载体仍然存在诸多缺陷，亟需提供一种能兼顾高强度和高催化活性的催化剂。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的上述缺陷，提供一种负载型催化剂及其制备方法和应用。本发明的负载型催化剂可以作为加氢催化剂，在用于烃油的加氢裂化时，在获得较高的催化活性的同时，还能够获得高航煤收率。本发明的负载型催化剂还可以作为费托合成催化剂，在用于费托合成时，该催化剂兼具高强度和高活性效率的优点。

为了实现上述目的，本发明的第一方面提供一种负载型催化剂，该催化剂包括载体和负载在载体上的金属活性组分，

其中所述金属活性组分选自第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素中的至少一种；

其中所述载体含有耐热无机氧化物和分子筛中的至少一种；

其中所述载体内部具有贯通的孔道，所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值为 0.05-3: 100；并且

其中该载体的吸水率与 BET 孔容的差值 R 不低于 0.2mL/g。

本发明的第二方面提供如上所述的负载型催化剂的制备方法，该

方法包括:

(I) 将载体前驱体、水以及可选的发泡剂、可选的助挤剂、可选的粘合剂混合得到混合物;

(II) 将所述混合物进行成型, 以得到内部具有贯通的孔道的成型物;

(III) 将步骤 (II) 得到的成型物进行第一焙烧, 以得到载体;

(IV) 采用含有金属活性组分的前驱体的溶液浸渍步骤 (III) 得到的载体, 然后进行干燥和第二焙烧。

本发明的第三方面提供上述负载型催化剂在加氢裂化中的应用。

10 本发明的第四方面提供一种加氢裂化方法, 该方法包括: 在加氢裂化条件下, 将烃油与加氢裂化催化剂接触, 其中, 所述加氢裂化催化剂为本发明提供的负载型催化剂。

本发明的第五方面提供上述负载型催化剂在费托合成反应中的应用。

15 本发明的第六方面提供一种费托合成的方法, 该方法包括: 在费托合成反应条件下, 将 CO 和 H₂ 与本发明的负载型催化剂接触。

本发明可以体现为以下各项:

1、一种加氢催化剂, 该催化剂包括载体和负载在载体上的第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素;

20 所述载体含有耐热无机氧化物和分子筛中的至少一种; 所述载体内部具有贯通的孔道, 所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值为 0.05-30: 100; 该载体的吸水率与 BET 孔容的差值 R 不低于 0.2mL/g。

25 2、第 1 项所述的催化剂, 其中, 以催化剂的总量为基准, 以氧化物计, 所述第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%, 所述第 VIII 族金属元素的含量为 2-15 重量%, 所述载体的含量为 50-88 重量%。

3、第 1 项所述的催化剂, 其中, 所述第 VIB 族金属元素为 Mo 和/或 W, 所述第 VIII 族金属元素为 Co 和/或 Ni;

30 优选地, 所述耐热无机氧化物选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化钽和氧化铍中的至少一种, 优选为氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种; 优选地, 以载体的总量为基准, 耐热无机氧化物的含量为 1-99 重量%, 分子筛的含量为 1-99 重量%。

4、第 1-3 项中任意一项所述的催化剂，其中，所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值为 0.1-20: 100，优选为 0.2-10: 100；

优选地，所述载体的吸水率与 BET 孔容的差值 R 为 0.2-0.8mL/g，进一步优选为 0.2-0.5mL/g；

5 优选地，所述载体的吸水率与 BET 孔容的差值 R 占载体的吸水率的比例为 10-50%，优选为 15-35%。

5、第 1-4 项中任意一项所述的催化剂，其中，

所述载体为球形和/或条形，优选为条形，进一步优选为多叶条形；

优选地，所述载体的当量直径不大于 5mm，优选为不大于 3mm，

10 更优选为不大于 2mm，更进一步优选为 0.8-2mm；

优选地，所述孔道为等截面的通道，进一步优选地，所述孔道为圆柱体和/或正多面棱体；进一步优选地，所述圆柱体的直径和正多面棱体的外接圆直径各自独立地为不小于 5 μ m，优选为 0.01-0.5mm，进一步优选为 0.05-0.3mm。

15 6、第 1-5 项中任意一项所述的催化剂，其中，所述载体的径向抗破碎强度为 14-30N/mm，优选为 18-26N/mm；优选地，所述催化剂的堆比为 0.5-1g/mL，进一步优选为 0.6-0.9g/mL。

7、第 1-6 项中任意一项所述的催化剂，其中，所述孔道的数量为 1-10 条，优选为 1-6 条；

20 优选地，所述载体的横截面为圆形，所述孔道沿所述圆形的中心轴延伸和/或沿所述中心轴的周向等间隔设置；优选地，所述载体的横截面为多叶形，所述孔道沿多叶形所在的外接圆的中心轴延伸和/或沿所述多叶形的叶片所在的外接圆的中心轴延伸。

25 8、第 1-7 项中任意一项所述的催化剂，其中，所述的载体的制备方法包括：

(I) 将载体前驱体、发泡剂、水以及可选的助挤剂、可选的粘合剂混合得到混合物；(II) 将所述混合物进行成型，以得到内部具有贯通的孔道的成型物；(III) 将步骤 (II) 得到的成型物进行焙烧。

9、第 8 项所述的催化剂，其中，所述发泡剂为动物蛋白发泡剂和/或植物发泡剂，优选为动物蛋白发泡剂；

30 优选地，所述动物蛋白发泡剂选自动物蹄角发泡剂、动物毛发发泡剂和动物血胶发泡剂中的至少一种；优选地，相对于 100g 的以干基

计的载体前驱体，所述发泡剂的用量为 0.1-50mL，优选为 0.5-20mL。

10、第 8 项所述的催化剂，其中，所述助挤剂选自田菁粉、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、乙二醇和二甘醇中的至少一种；

所述粘合剂选自羟甲基纤维素、无机酸、淀粉及其衍生物、硅溶
5 胶或铝溶胶中的至少一种；相对于 100g 的以干基计的载体前驱体，所述助挤剂的用量为 0.1-6g；相对于 100g 的以干基计的载体前驱体，所述粘合剂的用量为 0.1-10g。

11、第 8 项所述的催化剂，其中，其中，步骤（I）所述混合包括：将载体前驱体、助挤剂混合，然后加入发泡剂、粘合剂和水，得到所述混合物；优选地，步骤（II）所述焙烧的条件包括：温度为 350-700
10 ℃，优选为 450-650℃；时间为 1-10 小时，优选为 2-6 小时。

12、第 8 项所述的催化剂，其中，步骤（II）中所述成型在挤条机中进行，所述挤条机包括主体和孔板，所述主体设置为能够将所述混合物通过所述孔板成型；

15 所述孔板包括：开设有成型孔（2）的基座（1）、开设有至少一个通料孔（6）的支架（3）和至少一个成型杆（4）；所述支架（3）和所述基座（1）上下叠设，所述成型孔（2）设置为与所述通料孔（6）连通；所述支架（3）还设置有至少一个供成型杆（4）穿过的安装孔（5），所述成型杆（4）设置为贯穿所述成型孔（2）。

20 13、第 8 项所述的催化剂，其中，所述孔板中的成型杆（4）的横截面积与所述成型孔（2）的横截面积的比值为 0.05-30: 100，优选为 0.1-20: 100，更优选为 0.2-10: 100；

优选地，所述成型孔（2）的当量直径不大于 5mm，优选为不大于 3mm，更优选为不大于 2mm，更进一步优选为 0.8-2mm；优选地，所述成型孔（2）的横截面为圆形、椭圆形或者多叶形；优选地，所述多
25 叶形为三叶形、四叶形或者五叶形；优选地，所述成型杆（4）的数量为 1-10 个，优选为 1-6 个；优选地，所述成型孔（2）的横截面为多叶形，所述成型杆（4）沿所述多叶形所在的外接圆的中心轴延伸和/或沿所述多叶形的叶片的中心轴延伸；优选地，所述安装孔（5）的数量与
30 所述成型杆（4）的数量相等；优选地，所述成型杆（4）通过所述安装孔（5）与所述支架（3）可拆卸连接。

14、第 13 项所述的催化剂，其中，所述通料孔（6）的数量为 1-20

个，优选为 2-20 个；

优选地，多个通料孔（6）之间沿所述成型杆（4）周向方向等间隔设置；优选地，所述成型杆（4）的伸入所述成型孔（2）的部分设置为等截面结构；优选地，所述成型杆（4）的伸入所述成型孔（2）
5 的部分设置为圆柱体，优选所述圆柱体的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 0.01-0.5mm，进一步优选为 0.05-0.3mm；优选地，所述成型杆（4）的伸入所述成型孔（2）的部分设置为正多面棱体，优选所述正多面棱体的所在外接圆柱的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 0.01-0.5mm，进一步优选为 0.05-0.3mm；优选地，所述基座（1）和所述支架（3）具
10 有相同的整体外轮廓；优选地，所述基座（1）和所述支架（3）设置为可拆卸连接。

15、第 1-14 项中任意一项所述的加氢催化剂在加氢裂化中的应用。

16、一种加氢裂化方法，该方法包括：在加氢裂化条件下，将烃油与加氢裂化催化剂接触，其中，所述加氢裂化催化剂为第 1-14 项中
15 任意一项所述的加氢催化剂。

本发明还可以体现为以下各项：

1、一种费托合成催化剂，其特征在于，该催化剂含有载体和负载在该载体上的金属活性组分和可选的第一金属助剂，所述第一金属助剂选自过渡金属中的至少一种；

20 所述载体内部具有贯通的孔道，所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值为 0.05-25: 100；

其中，所述载体含有耐热无机氧化物和分子筛中的至少一种；

所述金属活性组分为 Co。

2、第 1 项所述的费托合成催化剂，其中，所述孔道的横截面积与
25 所述载体的横截面积的比值为 0.1-20: 100，更优选为 0.2-9: 100；

优选地，所述孔道为等截面的通道，更优选地，所述孔道为圆柱形和/或正多面棱形；

进一步优选地，所述圆柱形的直径和正多面棱形的外接圆直接各自独立地为不小于 $6\mu\text{m}$ ，优选为 0.01-0.5mm，进一步优选为
30 0.05-0.3mm。

3、第 1 或 2 项所述的费托合成催化剂，其中，所述载体为球形和/或条形，优选为条形，进一步优选为多叶条形，更优选为三叶条形、

四叶条形或者五叶条形；

优选地，所述载体的当量直径不大于 5mm，优选为 0.05mm-5mm，进一步优选为 0.1mm-3mm，更优选为 0.5mm-2mm。

4、第 1-3 项中任意一项所述的费托合成催化剂，其中，所述孔道
5 的数量为 1-9 条，优选为 1-5 条；

优选地，所述载体的横截面为圆形，所述孔道沿所述圆形的中心轴延伸和/或沿所述中心轴的周向等间隔设置；

优选地，所述载体的横截面为多叶形，所述孔道沿多叶形所在的外接圆的中心轴延伸和/或沿所述多叶形的叶片所在的外接圆的中心轴
10 延伸。

5、第 1-4 项中任意一项所述的费托合成催化剂，其中，所述耐热无机氧化物包含氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化钽和氧化铍中的至少一种，优选为氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种；

15 优选地，所述分子筛包含十元环硅铝分子筛、十二元环硅铝分子筛、十四元环硅铝分子筛和十八元环硅铝分子筛中的至少一种；

更优选地，所述分子筛选自 ZRP 分子筛、Y 分子筛、beta 分子筛、丝光沸石，ZSM-5 分子筛、MCM-41 分子筛、 Ω 分子筛、ZSM-12 分子筛和 MCM-22 分子筛中的至少一种，进一步优选为 Y 分子筛、beta 分
20 子筛、ZSM-5 和丝光沸石中的至少一种；

优选地，所述载体为耐热无机氧化物。

6、第 1-5 项中任意一项所述的费托合成催化剂，其中，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述金属活性组分的含量为 5-80 重量%，更优选为 20-40 重量%；

25 优选地，所述第一金属助剂选自 Ni、Fe、Cu、Ru、Rh、Re、Pd 和 Pt 中的至少一种；

优选地，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第一金属助剂的含量为 0-40 重量%，更优选为 0.1-20 重量%。

7、第 1-6 项中任意一项所述的费托合成催化剂，其中，催化剂还
30 含有负载在所述载体上的第二金属助剂，所述第二金属助剂选自碱金属和碱土金属中的至少一种，优选为 Na、K、Mg 和 Ca 中的至少一种；

优选地，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第二金属助

剂的含量为 1-20 重量%，更优选为 2-10 重量%。

8、第 1-7 项中任意一项所述的费托合成催化剂的制备方法，该方法包括：

(1) 将载体前驱体、水以及可选的助挤剂、可选的胶溶剂混合得到混合物，将所述混合物进行成型和第一焙烧，得到载体，所述成型使得载体内部具有贯通的孔道；

(2) 采用含有金属活性组分前驱体和可选的第一金属助剂前驱体的溶液浸渍步骤 (1) 得到的载体，然后干燥、第二焙烧。

9、第 8 项所述的制备方法，其中，步骤 (1) 中，所述助挤剂选自田菁粉、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、乙二醇和二甘醇中的至少一种；

所述胶溶剂选自无机酸中的至少一种，优选为硝酸；

优选地，所述第一焙烧的条件包括：温度为 350-700℃，优选为 450-650℃；时间为 1-10h，优选为 2-6h。

10、第 8 项所述的制备方法，其中，步骤 (2) 中，所述干燥的温度为 80-140℃，时间为 1-10h；

优选地，所述第二焙烧的温度为 350-750℃，时间为 1-10h；

优选地，步骤 (2) 所述溶液中还含有第二金属助剂前驱体。

11、第 8-10 项中任意一项所述的制备方法制得的费托合成催化剂。

12、第 1-7 和 11 项中任意一项所述的费托合成催化剂在费托合成反应中的应用。

13、一种费托合成的方法，其特征在于，该方法包括：在费托合成反应条件下，将 CO 和 H₂ 与催化剂接触，所述催化剂为第 1-7 和 11 项任意一项所述的费托合成催化剂。

本发明提供的催化剂的载体在成型过程中，实现了一步法加工制得具有内部孔道结构的载体。载体内部具有贯通的孔道，有利于提高催化剂活性组分的有效利用率。同时，载体成型时优选添加发泡剂，而发泡剂的添加使得气体组分可以被包裹在成型体中，从而提高载体中大孔和超大孔在整个孔容中所占比例，增加载体的通畅性。本发明提供的负载型催化剂采用具有孔道结合孔隙的结构载体，从而强化大分子的扩散过程，有利于提高催化剂活性及活性中心的可接近性。将其用于烃油的加氢裂化时，不仅能够获得较高的航煤收率，而且能

够获得高的催化活性。将本发明的负载型催化剂用于费托合成反应时，有利于进一步提高费托合成活性和 C5+ 烃类选择性，且甲烷选择性较低。另外，本发明提供的负载型催化剂采用孔道结构进行了优化的载体，从而具有较高的径向抗破碎强度。因此，本发明提供的负载型催化剂特别适合用于固定床反应器，如微反应器、微通道反应器、微化工反应器或介观反应器中，这些反应器需要所用的催化剂具有强度高，孔隙率大，压降小的特点。

附图说明

- 10 图 1 是本发明所述孔板的一种具体实施方式的基座的结构示意图；
图 2 是本发明所述孔板的一种具体实施方式的支架的结构示意图；
图 3 是本发明所述孔板的一种具体实施方式的成型杆的结构示意图；
图 4 是本发明实施例 1 所述的载体 SA 的横截面示意图；
15 图 5 是本发明所述孔板的一种具体实施方式的支架的结构示意图；
图 6 是对比例 1 的载体 DA 的横截面示意图；
图 7 是本发明实施例 2 所述的载体 SB 的横截面示意图；
图 8 是本发明实施例 3 所述的载体 SC 的横截面示意图；
图 9 是本发明实施例 4 所述的载体 SD 的横截面示意图。
20 图 10 是本发明实施例 10 所述的载体 ZA 的横截面示意图。
图 11 是本发明实施例 11 所述的载体 ZB 的横截面示意图。
图 12 是本发明实施例 12 所述的载体 ZC 的横截面示意图。
图 13 是本发明实施例 13 所述的载体 ZD 的横截面示意图。
图 14 是本发明实施例 14 所述的载体 ZE 的横截面示意图。
25 图 15 是本发明实施例 15 所述的载体 ZF 的横截面示意图。
图 16 是对比例 2 的载体 DA-2 的横截面示意图。
图 17 的图显示孔道参数与载体的径向抗破碎强度之间的关系。

附图标记说明

- | | | |
|----------|----------|-------|
| 1、基座 | 2、成型孔 | 3、支架 |
| 4、成型杆 | 5、安装孔 | 6、通料孔 |
| 7、第一安装结构 | 8、第二安装结构 | 13、头部 |

14、杆部

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。除了实施例外，在本文中，参数的所有数值都应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰，无论“约”是否实际上出现在该数值之前。

10 在本发明中，在未作相反说明的情况下，使用的方位词如“上、下、左、右”通常是指参考附图所示的“上、下、左、右”，使用的方位词如“内、外”是指相对于各部件本身的轮廓的内、外。

在本发明中，“至少一种”、“一种或多种”和“和/或”限定的项指的是存在所列项或其任何组合。

15 本发明第一方面提供一种负载型催化剂，该催化剂包括载体和负载在载体上的金属活性组分，其中所述金属活性组分选自第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素中的至少一种；所述载体含有耐热无机氧化物和分子筛中的至少一种；所述载体内部具有贯通的孔道，所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值为 0.05-3: 100；并且该载体的吸水率与 BET 孔容的差值 R 不低于 0.2mL/g。

本发明所述的“贯通的孔道”是指载体中存在的孔道使得载体具有通畅性的形态，所述孔道穿透所述载体。在一个变体中，载体中存在的孔道沿载体纵轴跨越载体的两端延伸并连接这两端。

25 根据本发明的一种优选实施方式，所述第 VIB 族金属元素为 Mo 和/或 W，所述第 VIII 族金属元素为 Co 和/或 Ni。从而，金属活性组分可以为 Mo、W、Co 和 Ni 中的一种或多种。

30 所述第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素可以分别以本领域常规的各种形式负载在所述载体上，例如：所述第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素可以分别以氧化物和/或硫化物的形式被负载在所述载体上。即本发明所述的负载型催化剂包括经过硫化前的氧化态催化剂，也包括经过硫化后的硫化态催化剂。

所述负载型催化剂中所述第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素的含量选择范围较宽。优选地，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%，优选为 15-30 重量%；所述第 VIII 族金属元素的含量为 2-15 重量%，优选为 2.5-10 重量%；
5 所述载体的含量为 50-88 重量%，优选为 60-82.5 重量%。

根据本发明的另一种优选实施方式，所述金属活性组分为第 VIII 族金属元素中的至少一种，优选为 Ni、Fe 和 Co 中的至少一种，更优选为 Co。在一个变体中，催化剂还包括负载在所述载体上的第一金属助剂，所述第一金属助剂选自过渡金属中的至少一种。金属活性组分
10 和第一金属助剂为不同元素。优选，所述第一金属助剂选自 Cu、Ru、Rh、Re、Pd 和 Pt 中的至少一种。

本发明对所述催化剂中 Co 和第一金属助剂的含量选择范围较宽，优选地，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，Co 的含量为 5-80 重量%，更优选为 20-40 重量%。以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述
15 所述第一金属助剂的含量为 0-40 重量%，更优选为 0.1-20 重量%。

在一个变体中，负载型催化剂还含有负载在所述载体上的第二金属助剂，所述第二金属助剂选自碱金属和碱土金属中的至少一种。所述碱金属包括但不限于 Li、Na、K。所述碱土金属包括但不限于 Mg、Ca。优选所述第二金属助剂为 Na、K、Mg 和 Ca 中的至少一种，例如
20 为 K 和/或 Mg。

本发明对所述第二金属助剂的含量选择范围较宽，优选地，以催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第二金属助剂的含量为 0-20 重量%，优选 1-20 重量%，更优选为 2-10 重量%。

在一个变体中，所述负载型催化剂包括载体和负载在载体上的金属活性组分、第一金属助剂和第二金属助剂，其中所述金属活性组分
25 选自 Ni、Fe 和 Co 中的至少一种，所述第一金属助剂选自 Cu、Ru、Rh、Re、Pd 和 Pt 中的至少一种；所述第二金属助剂为 K 和/或 Mg；以催化剂的总量为基准，载体的含量为 30-75 重量%，以氧化物计，金属活性组分的含量为 20-40 重量%；所述第一金属助剂的含量为 0.1-20 重量%；
30 所述第二金属助剂的含量为 2-10 重量%。

本发明中，所述吸水率为擦干吸水率，两者在本文中互换使用。无特殊说明情况下，本发明提到的擦干吸水率为干燥的载体在室温

(20-25℃)下,浸泡在去离子水中30分钟以上,过滤后用滤纸擦干,得到吸水后载体的质量,该质量与未吸水载体的质量差与未吸水载体的比值则为擦干吸水率。

根据本发明的一种具体实施方式,所述载体的擦干吸水率为
5 0.8-2mL/g,优选为0.9-1.5 mL/g。

根据本发明的一种具体实施方式,所述载体的BET孔容为0.62-1.3mL/g,优选为0.7-1.1mL/g。

本发明中,无特殊说明情况下,BET孔容根据RIPP 151-90中规定的方法进行测定。

10 根据本发明,优选地,该载体的吸水率与BET孔容的差值R为0.2-0.8mL/g,进一步优选为0.2-0.5mL/g。

根据本发明,优选地,载体的吸水率与BET孔容的差值R占载体的吸水率的比例为10-50%,优选为15-35%。本发明提供的载体中该比例较大,表明本发明提供的载体中大孔或超大孔在总孔容中所占的比
15 例较大。如上所述,无特殊说明条件下,本发明中采用BET法测定载体的孔容,并用吸水法测定载体的吸水率(擦干吸水率),从而用吸水率与BET孔容之间的差值R表示为大孔或超大孔的孔容,并用吸水率表示该载体的总孔容。

根据本发明,优选地,所述孔道的横截面积与所述载体的横截面
20 积的比值为0.1-3:100,优选为0.2-3:100。本发明提供的催化剂采用的载体内部具有孔道结合孔隙的结构,在能够保证强度的基础上,能够有效利用催化剂活性组分,进而提高催化剂活性。

根据本发明,优选地,所述载体的径向抗破碎强度为14-30N/mm,优选为18-26N/mm。无特殊说明情况下,本发明中,根据GB3635-1983
25 中规定的方法在型号为QCY-602的抗破碎强度测定仪(化工部制碱研究所制造)上测定载体的径向抗破碎强度。

本发明提供的催化剂采用的载体具有优化结构的孔道,从而具有较高的机械强度,进而使得相应的负载型催化剂的机械强度较好。另外,本发明提供的催化剂采用的载体具有孔道结合孔隙的结构,可以
30 有效的提高催化剂活性及活性中心的可接近性,非常适用于大分子的扩散。

在本发明中,对所述载体的形状选择范围较宽,所述载体的形状

可以为本领域常规使用的各种形状。所述载体的形状可以为规则的，也可以为不规则的，优选为规则形状。例如，所述载体可以为球形、条形、环形、蜂窝形或蝶形。本发明提到的条状可以是圆柱形条，也可以是椭圆形条（相当于双叶形条），还可以是多叶形条，本发明对5 条形的外形不做任何限定。本发明提到的球形可以为规则球形，也可以为不规则球形，即载体的横截面的外形曲线可以是圆形，也可以为非完美圆形。本发明对条形载体的条长及分布不做任何限定。

优选地，所述载体为球形和/或条形，进一步优选为条形，更进一步优选为多叶条形。

10 本发明提到的条形，是指采用挤条或者压片等方式制得的，长度不低于外接圆直径的 50%的三维结构的材料，本发明对条形载体的条长及分布不做任何限定。

本发明中载体为多叶条形指的是载体的横截面的外形为多叶形。本发明对多叶形的每一个叶片的尺寸以及与其他叶片尺寸的比例不做15 任何限定，即多叶形，可以是规整的多叶形，也可以是非规整的多叶形，也可以是变形多叶形，本发明对多叶形的叶片数量，叶片形态，叶片之间的比例不做任何限定。根据本发明，所述多叶条形可以为三叶条形、四叶条形、五叶条形、六叶条形以及以此类推的多叶条形中的至少一种。

20 根据本发明的一种优选实施方式，所述载体为球形和/或条形，所述载体的当量直径不大于 5mm，优选为不大于 3mm，更优选为不大于 2mm，更进一步优选为 0.8-2mm。

根据本发明的一种具体实施方式，如果载体为其他形状，则载体的外形的最小横断尺寸不大于 5mm，优选为不大于 3mm，更优选为不25 大于 2mm。

根据本发明的一种优选实施方式，所述催化剂的堆比为 0.5-1g/mL，进一步优选为 0.6-0.9g/mL。本发明提供的催化剂具有较低的堆比。

本发明中，所述催化剂的堆比采用常规方法进行测定，具体办法为：将催化剂破碎后筛取 16-20 目的颗粒，取 500mL 量筒，将筛好的30 颗粒倒入量筒中，称取重量 G 和目测体积 V，催化剂的堆比=G/V。

在本发明中，所述孔道可以形成为各种合理的形状，其可以为规则形状，也可以为不规则的，从加工简便性角度考虑，优选所述孔道

的形状为规则的。沿物流方向，所述孔道的截面为相同或不同（逐渐增大或者逐渐减小），沿物流方向，所述孔道的截面逐渐增大的情况下，所述孔道包括但不限于为圆锥体；沿物流方向，所述孔道的截面逐渐减小的情况下，所述孔道包括但不限于为倒圆锥体。

- 5 优选地，所述孔道为等截面的通道。所述孔道的截面可以是规则的，也可以为不规则的，优选为规则形状。该种优选实施方式在便于加工的同时，使得具有相应形状的贯通的孔道结构的载体更有利于大分子的扩散。

- 所述孔道可以为各种可加工得到的形状，从加工简便性角度考虑，
10 优选地，所述孔道为圆柱形和/或正多面棱形。相应地，所述孔道的截面为圆形和/或正多边形。该种优选实施方式不但便于加工，且有力地保证了载体的稳定性。在这种情况下，所述催化剂的内表面更为规整，避免因孔道结构存在尖锐孔壁所造成的出现应力集中现象，降低了催化剂坍塌的几率，有利于提高载体的密实度、强度。需要说明的是，
15 本发明中，所述圆形和正多边形也包括非完美的圆形和/或正多边形。

进一步优选地，孔道为圆柱体的形貌时，其圆形截面的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 $0.01\text{-}0.5\text{mm}$ ，进一步优选为 $0.05\text{-}0.3\text{mm}$ 。

- 进一步优选地，孔道为正多面棱体的形貌时，其正多边形截面的外接圆的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 $0.01\text{-}0.5\text{mm}$ ，进一步优选为
20 $0.05\text{-}0.3\text{mm}$ 。

本发明中，正多面棱体可以设置为三棱柱、四棱柱、五棱柱等正多面棱体，则相应得到的载体的孔道的横截面相应地形成成为等边三角形、正方形、正五边形等正多边形结构。

- 本发明对所述孔道的数量选择范围较宽，本领域技术人员可以根据强度和堆比角度综合考虑，可以为 1 个，也可以为两个以上，可以根据对于孔道数量的实际需求进行适当的选择。优选地，所述孔道的
25 数量为 1-10 条，优选为 1-6 条。

- 需要说明的是，如果所述孔道的数量为 2 个以上，则上文限定的所述孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值是指所有孔道的总
30 横截面积与所述载体的横截面积的比值。

本发明对孔道的设置的具体位置选择范围较宽，只要能够穿透所述载体即可。当所述孔道的数量为一条时，优选所孔道沿载体的中心

轴延伸。该种情况下，当所述载体的横截面为圆形，所述孔道沿圆柱形载体的中心轴延伸；当所述载体的横截面为多叶形，所述孔道沿多叶形所在的外接圆柱的中心轴延伸。

当所述孔道的数量为两条以上时，对孔道之间的相对设置位置没有特别的限定。优选情况下，各孔道呈均匀分布。该种优选实施方式更有利于保证载体的受力分布更为均衡，进一步优化载体的整体强度。优选情况下，所述均匀分布是指各孔道距离载体的横截面所在的外接圆圆心的距离相等，更优选各个孔道之间的距离相等，更优选各孔道与载体的横截面所在的外接圆圆心的距离和各孔道距离载体的边缘的距离相等。

根据本发明的一种优选实施方式，所述载体的横截面为圆形，所述孔道沿所述圆柱形载体的中心轴延伸和/或沿所述中心轴的周向等间隔设置。该种优选实施方式使得孔道分布均衡，有效地避免了载体因开设中间孔道结构而造成局部强度骤降，能够保证载体的机械强度。

根据本发明的另一种优选实施方式，所述载体的横截面为多叶形，所述孔道沿多叶形所在的外接圆柱的中心轴延伸和/或沿所述多叶形的各叶片所在的外接圆柱的中心轴延伸。该种优选实施方式使得孔道分布均衡，有效地避免了载体因开设中间孔道结构而造成局部强度骤降，能够保证催化剂的机械强度。

本发明中，所述载体的组成可以为本领域的常规组成，可以含有耐热无机氧化物和分子筛中的至少一种。

本发明对于所述耐热无机氧化物的具体种类没有特别限定，可以为本领域通常使用的耐热无机氧化物。例如，所述耐热无机氧化物可以选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化钪和氧化铍中的至少一种。其具体实例可以包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、氧化镁、氧化钪、氧化铍、氧化铝-氧化钛、氧化铝-氧化镁、氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化锆、氧化硅-氧化钪、氧化硅-氧化铍、氧化硅-氧化钛、氧化钛-氧化锆、氧化硅-氧化铝-氧化锆、氧化硅-氧化铝-氧化钪、氧化硅-氧化铝-氧化钛或氧化硅-氧化铝-氧化镁。优选地，所述耐热无机氧化物为氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种。更优选地，所述耐热无机氧化物为氧化铝。

本发明提到的氧化铝是指可以用 $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 代表其组成的化合物，其中 m 和 n 是任意数值，可以是整数，也可以是分数。本发明对所述氧化铝的晶相同样不作任何限制。

本发明所述的分子筛是指具有规整的晶体结构和孔道的材料，即通常所说的分子筛或沸石，它由硅铝元素构成骨架，也可以包含其它元素，如：P、Ti、Ge 和 Ga 中的至少一种。本发明对构成分子筛的元素组成不作任何限制。

本发明所述的分子筛可以是一种、也可以是两种或更多，也可以是两种分子筛的混晶、孪晶。本发明所述的两种分子筛指两种类型不同的分子筛，也可以是一种分子筛，但是性质有所不同的两个分子筛（比如硅铝比不同）。

本发明所述的两种以上是指 3 种或更多种，这些分子筛可以是不同类型的分子筛，也可以是同一类型不同性质的分子筛。每一种分子筛的用量可以在 0.1-80 重量%（占载体的比例）之间。

本发明所述两种分子筛的用量比例可以是 10:1 到 1:10, 5:1 到 1:5, 3:1 到 1:3, 2:1 到 1:2, 1:1 等，两种分子筛的比例是任意的。

根据本发明，所述分子筛可以选自十元环硅铝分子筛、十二元环硅铝分子筛、十四元环硅铝分子筛和十八元环硅铝分子筛中的至少一种。本发明对所述分子筛的孔口大小和孔径不作限制。

本发明对所述分子筛的硅铝比没有限制，这里所说的硅铝比指 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

根据本发明的一种优选实施方式，所述分子筛选自 ZRP 分子筛、Y 分子筛、beta 分子筛、丝光沸石，ZSM-5 分子筛、MCM-41 分子筛、 Ω 分子筛、ZSM-12 分子筛和 MCM-22 分子筛中的至少一种，进一步优选为 Y 分子筛、beta、ZSM-5 和丝光沸石中的至少一种。

本发明所述的分子筛可以通过商购得到，也可以通过现有任意方法制备得到。

本发明所述 Y 分子筛可以是一种晶胞常数为 2.452-2.475 纳米范围内及氧化硅/氧化铝摩尔比在 3.5-7 范围内的 Y 分子筛；可以通过将 Y 分子筛与铵离子交换后，进行一次或多次水热处理制取的超稳 Y 分子筛，这种 Y 分子筛晶胞常数为 2.420-2.455 纳米，骨架中氧化硅/氧化铝摩尔比可达到 100，优选为达到 60；还可以是通过将 Y 分子筛与一

种或多种磷化物的无机铵溶液交换后，进行一次或多次水热处理制取的含磷超稳 Y 分子筛；还可以是通过将稀土化合物水溶液处理 Y 分子筛结合一次或多次水热处理制备的稀土 Y 分子筛。

根据本发明，优选地，以载体的总量为基准，耐热无机氧化物的含量为 1-99 重量%，分子筛的含量为 1-99 重量%；进一步优选地，以载体的总量为基准，耐热无机氧化物的含量为 70-97 重量%；分子筛的含量为 3-30 重量%。

在本发明中，当所述耐热无机氧化物与金属助剂中含有相同的金属元素时，所述相同的金属元素计入金属助剂中。

10 本发明第二方面提供如上所述的负载型催化剂的制备方法，该方法包括：

(I) 将载体前驱体、水以及可选的发泡剂、可选的助挤剂、可选的粘合剂混合得到混合物；

15 (II) 将所述混合物进行成型，以得到内部具有贯通的孔道的成型物；

(III) 将步骤 (II) 得到的成型物进行第一焙烧，以得到载体；

(IV) 采用含有金属活性组分前驱体的溶液浸渍步骤 (III) 得到的载体，然后进行干燥和第二焙烧。。

根据本发明，所述“可选的”是指可以添加，也可以不添加。本发明
20 步骤 (I) 所述混合过程中，可以添加发泡剂，也可以不添加；可以添加助挤剂，也可以不添加；可以添加粘合剂，也可以不添加。在一个变体中，优选添加发泡剂。

根据本发明，所述载体前驱体为通过步骤 (III) 的所述第一焙烧能够转化为载体的任意物质。具体地，所述载体前驱体可以选自耐热
25 无机氧化物、耐热无机氧化物前驱体和分子筛中的至少一种。优选地，所述载体前驱体为耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物前驱体。所述耐热无机氧化物前驱体为通过步骤 (III) 的所述第一焙烧能够转化为耐热无机氧化物的任意物质。所述耐热无机氧化物的选择如上所述，本发明在此不再赘述。

30 所述分子筛的选择如上所述，本发明在此不再赘述。

根据本发明的优选技术方案，所述耐热无机氧化物前驱体为氧化铝的前驱体，其具体实例可以包括但不限于：水合氧化铝（例如：氢

氧化铝、拟薄水铝石）、含有水合氧化铝的凝胶、以及含有水合氧化铝的溶胶。例如，所述氧化铝的前驱体可以为干胶粉。所述干胶粉可以通过商购得到（例如可以购自催化剂长岭分公司），也可以通过现有任意方法制备得到，本发明对此没有特别的限定。

- 5 在本发明提供的制备方法中，对于耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物前驱体以及分子筛的用量选择范围较宽，本领域技术人员可以根据具体情况选择适当的用量。可以考虑的用量范围如上所述，本发明在此不再赘述。

- 根据本发明，所述发泡剂具有包裹气体的能力，其可以是有机物，
10 也可以是无机物，可以是纯化学物质，也可以是多种组分的混合物。
 所述发泡剂可以选自物理发泡剂、化学发泡剂、合成表面活性剂发泡剂、动物蛋白发泡剂和植物发泡剂中的至少一种。优选地，所述发泡剂为动物蛋白发泡剂和/或植物发泡剂。所述动物蛋白发泡剂优选选自动物蹄角发泡剂、动物毛发发泡剂和动物血胶发泡剂中的至少一种。
15 所述植物发泡剂优选选自松香皂类发泡剂、茶皂素和茶皂苷中的至少一种。

- 根据本发明的一种优选实施方式，所述发泡剂为动物蛋白发泡剂，例如为动物蹄角发泡剂和/或蛋清。本发明的发明人在研究过程中发现，在载体制备过程中，相比于传统的物理发泡剂、化学发泡剂和合成表
20 面活性剂发泡剂，动物蛋白发泡剂在气泡的韧性和稳定性方面有明显优势。

 根据本发明提供的制备方法，所述发泡剂可以以溶液的形式引入，可以采用水作为溶剂，也可以用其他有机物作为溶剂，优选为水。

- 根据本发明的一种优选实施方式，所述动物蛋白发泡剂以动物蛋
25 白发泡剂水解液的形式引入。当蛋白质水解，较长肽链的蛋白质大分子变成短链的可溶性的中小分子混合物，溶于水后，可形成一定粘度的胶体溶液，由于溶液具有很强的亲水性基团，如羧基、羟基等，亲水性基团如长链烃，加上分子的不对称性能等因素，降低了表面张力，促进了界面的形成，又因为这些中小分子的肽链在截面伸展，并通过
30 分子间氢键，形成一个保护网，使得界面得到加强，更有利于促进泡沫的形成和稳定。

 本发明对于动物蛋白发泡剂经水解得到动物蛋白发泡剂水解液的

方式没有特别的限定，本领域技术人员在上述记载的基础上，可以按照任意手段制备得到动物蛋白发泡剂水解液。例如可以按照马志珺，李小云，马学雷，et al. 蛋白质型混凝土发泡剂的研究[J]. 建筑科学, 2009, 25(5):73-76.中公开的方法进行。

- 5 为了促进动物蛋白的水解，可以在水解过程中适当的加入水解促进剂，本发明对此没有特别的限定。

根据本发明提供的方法，优选地，所述助挤剂选自田菁粉、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物、乙二醇和二甘醇中的至少一种。所述淀粉的衍生物可以是氧化淀粉、酯化淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉、
10 羟烷基淀粉和多元淀粉中的一种或多种；所述纤维素的衍生物可以是纤维素醚、纤维素酯和纤维素醚酯中的一种或多种。本发明实施例中助挤剂以田菁粉为例进行示例性说明，本发明并不限于此。

根据本发明提供的方法，对所述粘合剂的种类选择范围较宽，例如可以为羟甲基纤维素、无机酸、淀粉及其衍生物、硅溶胶或铝溶胶
15 中的至少一种。

根据本发明的方法，对将载体前驱体、发泡剂、水以及可选的助挤剂、可选的粘合剂混合的具体方式没有特别的限定，只要将载体前驱体、发泡剂、水以及可选的助挤剂、可选的粘合剂混合即可。优选地，步骤（I）所述混合包括：将载体前驱体、助挤剂混合，然后加入
20 发泡剂、粘合剂和水，得到所述混合物。在该种优选实施方式下，先将载体前驱体、助挤剂混合，得到混合粉，然后加入发泡剂、粘合剂和水，更有利于提高制得的催化剂的催化性能。

更优选地，步骤（I）所述混合包括：将载体前驱体、助挤剂混合得到混合粉；将发泡剂、粘合剂和水发泡，得到发泡液；将所述混合
25 粉和发泡液混合。在该种优选实施方式下，更有利于提高得到的载体制得的催化剂的催化性能。在一个变体中，可以在发泡剂中完成混合粉的发泡，然后引入水和粘合剂。

根据本发明，优选地，所述发泡剂为动物蛋白发泡剂。对所发泡剂的用量选择范围较宽，例如，相对于 100g 的以干基计的载体前驱体，
30 所述发泡剂的用量为 0-50mL，优选为 0.1-50mL，更优选为 0.5-20mL。采用该种优选实施方式，更有利于使得得到的载体兼顾较高的机械强度和较好的孔结构。

根据本发明，优选地，所述发泡剂为植物发泡剂，所述发泡剂的用量为 0-5g，优选为 0.1-5g。

根据本发明，优选地，相对于 100g 的以干基计的载体前驱体，所述助挤剂的用量为 0-6g，优选为 0.1-6g，优选为 2-4g。

5 根据本发明，优选地，相对于 100g 的以干基计的载体前驱体，所述粘合剂的用量为 0-10g，优选为 0.1-10g，优选为 0.5-6g。

根据本发明，所述混合物中的水作为分散介质，其用量以能够将混合物中的其余各组分混合均匀为准。

10 根据本发明，所述混合物中还可以可选的含有胶溶剂，优选为不含有胶溶剂。现有载体制备过程中，都需要加入胶溶剂，例如稀硝酸，而本发明提供的载体制备方法，胶溶剂可以加入，也可以不加入。

本发明对于将所述成型物进行第一焙烧的条件没有特别限定，可以为本领域的常规条件。一般地，所述第一焙烧的温度可以为 350-700℃，优选为 450-650℃；所述第一焙烧的时间可以为 1-10 小时，优选为 2-6 小时。所述第一焙烧可以在含氧气氛中（例如空气）进行，也可以在惰性气氛中进行。所述惰性气氛是指在干燥或焙烧条件下为非活性的气体，例如：氮气和第零族元素气体（如氩气）。

20 在将所述成型物进行第一焙烧之前，还可以包括将所述成型物进行干燥，所述干燥可以在本领域的常规条件下进行，例如：所述干燥的温度可以为 100-200℃，所述干燥的时间可以为 2-12 小时。所述干燥可以在常压的条件下进行，也可以在减压的条件下进行，没有特别限定。所述干燥可以在含氧气氛中进行，也可以在惰性气氛中进行。

25 根据本发明提供的催化剂，所述载体的制备方法还包括：将所述混合物进行混捏，然后进行所述成型。具体地，可以将所述混合物送入挤条机中，在所述挤条机中经混捏后挤出，得到成型物。

根据本发明，通过所述成型得到内部具有贯通的孔道的成型物。只要能够得到内部具有贯通的孔道的成型物即可，对于所述成型的手段选择范围较宽。优选地，步骤（II）中所述成型在挤条机中进行，所述挤条机包括主体和挤条用孔板，所述主体设置为能够将所述混合物通过所述孔板成型；如图 1-3 所示，所述孔板包括：开设有成型孔 2 的基座 1、开设有至少一个通料孔 6 的支架 3 和至少一个成型杆 4；所述支架 3 和所述基座 1 上下叠设，所述成型孔 2 设置为与所述通料孔 6

连通；所述支架 3 还设置有至少一个供成型杆 4 穿过的安装孔 5，所述成型杆 4 设置为穿过所述成型孔 2。在该种优选实施方式下，孔板的成型孔 2 和穿过所述成型孔 2 的成型杆 4 共同形成成型腔，物料通过所述成型腔形成相应的形状。该种优选实施方式实现了一步法加工制得
5 具有内部孔道结构的载体，不但操作简便，且制得的载体兼具高强度和高活性金属利用率。

根据本发明，所述“挤条用”指的是所述孔板用于挤条，所述“挤条用”不对本发明所述的孔板结构起到限定作用。

根据本发明，本领域技术人员可以理解的是，所述成型孔 2 穿透
10 所述基座 1，并且成型杆 4 套设（穿过）在成型孔 2 内，进而能够得到具有贯通的孔道的载体。

根据本发明，所述成型杆 4 设置为穿过所述成型孔 2，可以理解为所述成型杆 4 的长度满足使得所述成型杆 4 的一端位于基座 1 远离所述支架端处或者，使得所述成型杆 4 的一端位于基座 1 远离所述支架
15 端之外。

根据本发明的一种优选实施方式，所述成型杆 4 的横截面积与所述成型孔 2 的横截面积的比值与上述的孔道的横截面积与所述载体的横截面积的比值相对应。例如为 0.05-3: 100，优选为 0.1-3: 100，更优选为 0.2-3: 100。该种优选实施方式更有利于使得制得的载体兼具高
20 强度和高活性金属利用率。

根据本发明，可以理解的是，成型孔 2 的形状实际上即为制得的载体的形状。成型孔 2 的形状可以根据上述关于载体的形状的描述进行选择。

根据本发明的一种优选实施方式，所述成型孔 2 的横截面为圆形或者多叶形。对于圆形和多叶形不做特别限定，可以根据上述关于载体的形状的描述进行选择。
25

本发明对所述成型孔 2 的尺寸选择范围较宽，本领域技术人员可以根据对于载体尺寸的要求进行适当的选择，本发明所述的载体制备方法特别适用于小尺寸载体的制备，优选地，所述成型孔 2 的当量直径不大于 5mm，优选为不大于 3mm，更优选为不大于 2mm，更进一步
30 优选为 0.8-2mm。

本发明对所述成型杆 4 的数量选择范围较宽，其可以为 1 个，也

可以为两个以上，根据对于载体内部的孔道数量的要求进行适当的选择，优选地，成型杆 4 的数量为 1-10 个，更优选为 1-6 个。可以理解的是，所述成型杆 4 的数量与上述载体的孔道数量相匹配。

根据本发明，所述成型杆的设置位置与上述载体中的孔道位置相对应，在上述关于载体中的孔道位置的叙述，本领域技术人员知晓如何设置成型杆。优选地，所述成型孔 2 的横截面为圆形，则所述成型杆 4 可以沿所述圆形的圆心的中心轴延伸，如果成型杆 4 的数量为 2 个以上，不同成型杆 4 可以沿所述圆形的圆心的周向方向等间隔设置。根据本发明的一种优选实施方式，所述成型孔 2 的横截面为多叶形，
10 所述成型杆 4 沿所述多叶形所在的外接圆柱的中心轴延伸和/或沿所述多叶形的各叶片所在的外接圆柱的中心轴延伸。采用该种优选实施实施，更加合理设计载体内部孔道结构的开设位置，使得孔道分布均衡，有效地避免了载体因开设中间孔道结构而造成局部强度骤降，提高了机械强度。

15 根据本发明的一种具体实施方式，所述安装孔 5 的数量与所述成型杆 4 的数量相等。

优选地，所述成型杆 4 通过所述安装孔 5 与所述支架 3 可拆卸连接。在本发明中，所述可拆卸连接使得连接的两个部件在工作时，不相互移动；而在停工时，可以满足可以拆卸、更换的要求。

20 所述成型杆 4 可以设置为各种合理形式，例如，如图 3 所示，成型杆 4 头部 13 安装在安装孔 5 中，成型杆的杆部 14 朝向所述成型孔的出料口方向延伸以套设（穿过）在安装孔 5 和成型孔 2 内，安装简便，成本低。

根据本发明，对于所述通料孔 6 的数量选择范围较宽，例如可以
25 为 1-20 个，优选为 2-20 个。优选情况下，如图 2 所示，多个通料孔 6 之间沿所述成型杆 4 周向方向等间隔设置。采用该种优选实施方式，更有利于成型杆 4 四周进料的均匀性，成型杆 4 四周均匀受力，可以延长成型杆 4 的使用寿命。在此基础上，本领域技术人员可以根据实际情况，选择每一个成型杆 4 周向方向设置的通料孔 6 的数量。可以
30 理解的是，通料孔 6 可以设置为各种合理的形式，例如，如图 2 所示，多个通料孔 6 可以跟安装孔 5 连通，也可以跟安装孔 5 隔离。

考虑到成型杆 4 安装在支架 3 的支撑结构所形成的安装孔 5 上，

而该支撑结构又覆盖在成型孔 2 的分布区域，为了能够保证原料均匀布料，为了简化支架 3 的加工工艺，支架 3 优选设置为等截面结构，使得支撑结构的厚度（指的是，沿成型孔的出料方向）能够实现最大化，增强了支撑结构承载成型孔输送物料时所施加的挤压作用，提高了成型杆的固定牢靠性。优选地，所述通料孔 6 的分布区域至少覆盖所述成型孔 2 的分布区域，使得支架 3 能够通过通料孔 6 直接向基座 1 的成型孔 2 均衡布料，有利于原料能够同时进入到成型孔 2 的入料口处的各个区域。此外，通料孔的整体外轮廓还可以设定为与成型孔形状相同的多叶结构。

10 优选地，如图 3 所示，所述成型杆 4 的伸入所述成型孔 2 的部分设置为等截面结构。该种优选实施方式有力地保证了制得的载体的加工形状的稳定性和强度，有利于得到密实度高、强度高的密致型载体。

其中，成型杆 4 可以形成为各种合理的形状，以便于加工制成具有相应形状的孔道结构的载体。可以理解的是，所述成型杆 4 的伸入所述成型孔 2 的部分与载体中孔道的结构相对应。优选地，所述成型杆 4 的伸入所述成型孔 2 的部分设置为圆柱体。该种情况下，制得的载体能够相应地形成圆柱结构的孔道结构，使得载体的内表面更为平滑规整，避免了载体因孔道结构存在尖锐孔壁所造成的出现应力集中现象，降低了载体坍塌的几率。

20 进一步优选地，所述圆柱体的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 $0.01\text{--}0.5\text{mm}$ ，进一步优选为 $0.05\text{--}0.3\text{mm}$ 。

另一种优选情况下，所述成型杆 4 的伸入所述成型孔 2 的部分设置为正多面棱体。该种情况下，制得的载体能够相应地形成正多面棱体结构的孔道结构，使得载体的内表面更为规整，更有利于保证载体的受力分布更为均衡，进一步优化载体的整体强度。

进一步优选地，所述正多面棱体的所在外接圆柱的直径设置为不小于 $5\mu\text{m}$ ，优选为 $0.01\text{--}0.5\text{mm}$ ，进一步优选为 $0.05\text{--}0.3\text{mm}$ 。

本发明中，正多面棱体可以设置为三棱柱、四棱柱、五棱柱等正多面棱体，则相应得到的载体的孔道的横截面相应地形成等边三角形、正方形、正五边形等正多边形结构。

根据本发明的一种优选实施方式，所述基座 1 和所述支架 3 设置为可拆卸连接。所述可拆卸连接使得基座 1 和所述支架 3 在工作时，

不相互移动；而在停工时，可以满足可以拆卸、更换的要求。优选地，基座 1 与支架 3 之间贴合设置，以避免漏料，例如，所述基座 1 与支架 3 的贴合面上设置有第一安装结构 7，支架 3 与基座 1 的贴合面上设置有与第一安装结构 7 适配的第二安装结构 8。例如，第一安装结构 7 5 和第二安装结构 8 中的其中一者设置为安装槽，另一者设置为与所述安装槽适配的安装凸起。

根据本发明的一种具体实施方式，所述基座 1 和所述支架 3 具有相同的整体外轮廓。该种实施方式更便于安装操作。

根据本发明，对于所述基座 1 和所述支架 3 的高度没有特别的限定，优选地，所述基座 1 的高度和所述支架 3 的高度之比设置为 1: 10 (0.2-5.0)。

为了便于理解，现提供一种具体的成型方式，包括：将步骤 (I) 得到的混合物送入挤条机中，所述挤条机包括主体和孔板，所述主体设置为能够将混合物通过所述孔板成型，所述混合物通过支架 3 上设置的通料孔 6 进入成型孔 2 和成型杆 4 形成的成型腔，以得到内部具有贯通的孔道的成型物，所述成型杆 4 的数量和形状与孔道的数量和形状相对应，所述成型孔 2 的形状和尺寸与成型物的形状和尺寸相对应。 15

所述挤条机的主体可以为本领域常规使用的部件，本发明在此不再赘述。 20

本发明中，步骤 (IV) 采用浸渍法向所述载体上引入金属活性组分。在一个变体中，金属活性组分选自第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素中的一种或多种。可以采用共浸渍法将第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素共同负载于载体，也可以采用分步浸渍将第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素分别负责于载体，对于第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素的引入顺序没有特别的限定。具体地，在步骤 (IV) 采用的金属活性组分前驱体为第 VIB 族金属元素的化合物和第 VIII 族金属元素的化合物。所述第 VIB 族金属元素的化合物和第 VIII 族金属元素的化合物可以各自根据第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素的种类进行选择。在所述第 VIB 族金属元素为钼和/或钨时，所述第 VIB 族金属元素的化合物可以为钨的化合物和/或钼的化合物。本发明中，所述第 VIB 族金属元素的化合物的实例可以包括但不限于：钨 25 30

酸、钼酸、偏钨酸、乙基偏钨酸、仲钼酸、钼酸铵、仲钼酸铵、偏钨酸铵和乙基偏钨酸铵中的一种或多种。在所述第 VIII 族金属元素为钴和/或镍时，所述第 VIII 族金属元素的化合物优选为以镍为阳离子的含氧酸盐、以镍为阳离子的无氧酸盐、以钴为阳离子的含氧酸盐和以钴为阳离子的无氧酸盐中的一种或多种。本发明中，所述第 VIII 族金属元素的化合物的实例可以包括但不限于：硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍、硝酸钴、硫酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化镍和氯化钴中的一种或多种。

根据本发明，可以采用本领域常用的各种溶剂来配制含有金属活性组分前驱体的溶液，只要所述金属活性组分前驱体能够溶解于所述溶剂中，形成均一稳定的溶液即可。例如：所述溶剂可以为水。

在另一个变体中，所述催化剂中含有 Co 作为金属活性组分和第一金属助剂。相应地，根据本发明的一种优选所述方式，步骤（IV）所述溶液中还含有第一金属助剂前驱体。如上所述，第一金属助剂同样可以通过共浸渍与其他组分共同引入，也可以为采用分步浸渍，单独引入。在该变体中，金属活性组分前驱体可以为通过第二焙烧能够转化为氧化钴的物质，例如，可以为氢氧化钴、氯化钴、硫酸钴、硝酸钴、碳酸钴、碱式碳酸钴、甲酸钴、乙酸钴、草酸钴和环烷酸钴中的一种或几种。

在另一个变体中，所述催化剂中还含有第二金属助剂。相应地，根据本发明的一种优选所述方式，步骤（IV）所述溶液中还含有第二金属助剂前驱体。如上所述，第二金属助剂同样可以通过共浸渍与其他组分共同引入，也可以为采用分步浸渍，单独引入。

所述第一金属助剂前驱体和第二金属助剂前驱体可以分别为通过第二焙烧能够转化为相应第一金属助剂氧化物、第二金属助剂氧化物的物质。第一金属助剂前驱体和第二金属助剂前驱体的选择可以是本领域常规使用的前驱体，比如其可溶性盐，如硝酸盐、醋酸盐、碱式碳酸盐、盐酸盐和其可溶性络合物中的一种或几种。

所述溶液中金属活性组分前驱体、第一金属助剂前驱体和第二金属助剂前驱体的浓度根据载体吸水率以及催化剂中各组分的目标含量进行选择，为本领域技术人员所熟知。

所述浸渍的方法可以为本领域常用的各种浸渍方法，例如可以为

孔饱和浸渍法。本发明对于所述浸渍的时间和浸渍的次数没有特别限定，只要能够确保最终得到的催化剂上的金属活性组分的量满足具体的使用要求即可。一般地，所述浸渍的时间可以为 0.5-12 小时。

根据本发明，对于将浸渍的载体进行干燥的条件没有特别限定。

- 5 一般地，所述干燥的温度可以为 80-300℃，优选为 100-200℃；所述干燥的时间可以为 0.5-24 小时，优选为 1-12 小时。

本发明对于将经干燥的浸渍载体进行第二焙烧的条件没有特别限定，可以为本领域的常规条件。一般地，所述第二焙烧的温度可以为 350-700℃，优选为 400-650℃；所述第二焙烧的时间可以为 0.2-12 小时，优选为 1-10 小时。所述第二焙烧可以在含氧气氛中进行。

本发明提供的负载型催化剂可以用于多种烃类原料的加氢反应，包括但不限于加氢脱硫、加氢脱氮、烯烃饱和、芳烃饱和、加氢裂化和加氢异构。本发明提供的催化剂也可以用作费托合成催化剂。本发明提供的负载型催化剂还可以用作氧化催化剂，用于芳构化反应、光催化反应、固载酶等。

所述烃类原料可以是各种重质矿物油或合成油或它们的混合馏分油，如直馏瓦斯油(straight run gas oil)、减压瓦斯油(vacuum gas oil)、脱金属油(demetallized oils)、常压渣油(atmospheric residue)、脱沥青减压渣油(deasphalted vacuum residue)、焦化馏出油(coker distillates)、催化裂化馏出油(cat craker distillates)、页岩油(shale oil)、沥青砂油(tar sand oil)和煤液化油(coal liquid)等。

本发명의发明人发现本发明提供的催化剂特别适用于作为加氢裂化催化剂。由此，本发명의第三方面提供本发명의负载型催化剂在加氢裂化中的应用。将本发明提供的负载型催化剂用于各种烃油进行加氢裂化，以生产具有较低沸点和较低分子量的烃类馏分。

根据本发명의第四方面，本发明提供了一种加氢裂化方法，该方法包括：在加氢裂化条件下，将烃油与加氢裂化催化剂接触，其中，所述加氢裂化催化剂为本发明提供的负载型催化剂。

所述负载型催化剂及其制备方法以及烃油的种类在前文已经进行了详细的描述，此处不再详述。

本发명의加氢裂化方法对于加氢裂化的其余条件没有特别限定，可以为本领域的常规条件。一般地，所述加氢裂化条件包括：温度可

以为 200-650℃，优选为 300-510℃；以表压计，压力可以为 3-24 兆帕，优选为 4-15 兆帕；氢油体积比可以为 100-5000，优选 200-1500；液时体积空速可以为 0.1-30 小时⁻¹，优选为 0.2-5 小时⁻¹。

根据本发明，所述催化剂在用于加氢裂化前优选进行预硫化。所述预硫化的条件可以为本领域的常规条件。例如，所述预硫化的条件可以包括：在氢气存在下，于 140-370℃ 的温度下，用硫、硫化氢或含硫原料进行预硫化。根据本发明的加氢裂化方法，所述预硫化可在反应器外进行，也可在反应器内原位硫化。所述硫化的具体条件为本领域技术人员所熟知，本发明在此不再赘述。本发明所提供的催化剂，可以直接使用，不经过预处理；也可以预先经过还原处理再使用。

本发明的发明人发现本发明提供的负载型催化剂特别适用于作为费托合成催化剂。由此，本发明的第五方面提供如上所述的负载型催化剂在费托合成反应中的应用。

本发明的第六方面提供一种费托合成的方法，该方法包括：在费托合成反应条件下，将 CO 和 H₂ 与费托合成催化剂接触，所述费托合成催化剂为如上所述的负载型催化剂。

在本发明中，所述催化剂在用于费托合成反应之前，可对其进行活化处理。对所述活化处理的条件和具体操作没有特别的限定，可以按照本领域常规技术手段进行。优选地，所述活化处理包括：在氢气存在下，在 120-500℃ 的温度下进行还原活化。这种还原活化可在器外进行也可在器内原位还原活化，将其转化为金属态的活性物质。所述活化处理的时间可以为 1-10h。

在本发明中，优选地，所述费托合成的条件包括：反应温度为 150-300℃，优选为 170-250℃，再优选为 190-230℃；反应压力为 0.2-16MPa，优选为 1.0-10MPa；气体空速为 200-400000h⁻¹，优选为 500-100000h⁻¹，更优选为 1000-50000 h⁻¹；H₂ 与 CO 的体积比为 0.8-3.6，优选为 1.5-2.5，再优选为 1.8-2.2。所述接触过程中还可以任选地引入惰性气体作为稀释气，例如氮气，混合气中氮气的体积含量可以为 0-50 体积%。

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例中，BET 孔容根据 RIPP 151-90 中规定的方法进行测定；所述吸水率为擦干吸水率，擦干吸水率为干燥的载体在室温（20-25℃）下，浸泡在去离子水中 60 分钟，过滤后用滤纸擦干，得到吸水后载体的质量，该质量与未吸水载体的质量差与未吸水载体的比值则为
5 擦干吸水率；根据 GB3635-1983 中规定的方法在型号为 QCY-602 的抗破碎强度测定仪（化工部制碱研究所制造）上测定载体的径向抗破碎强度；所述催化剂的堆比按照《工业催化剂分析测试表征》（刘希尧编著，中国石化出版社，北京，1990 年 4 月）p29 页的方法测定。具体地说，本发明中，所述催化剂的堆比测试方法为：将催化剂破碎后
10 筛取 16~20 目的颗粒，取 500mL 量筒，将筛好的颗粒倒入量筒中，称取重量 G 和目测体积 V，催化剂的堆比=G/V。

以下制备例、实施例和对比例中，压力均以表压计，干基含量是通过将样品在 600℃焙烧 4 小时而测定的。

15 部分 I：涉及负载型催化剂用作加氢催化剂的情况
制备例 1

（1）将干胶粉（取自催化剂长岭分公司，干基 68 重量%，主要物相为拟薄水铝石，下同）200.0g、HY 分子筛（取自催化剂长岭分公司，干基 79 重量%，FAU 型分子筛，下同）19.2g、田菁粉 8g 混合均匀，
20 得到混合粉。将蛋清（取自新鲜鸡蛋）10mL 和羟甲基纤维素 1g，加水至 175mL，在发泡机中发泡完成后，与混合粉混合得到混合物。

（2）将上述混合物送入挤条机中反复混捏 3 遍（15 分钟）后采用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条，孔板设置有 3 个成型杆（3 个直径为 0.1mm 的圆柱体），得到的挤出条于 120℃下烘干 3 小时后，于 600℃、
25 通空气的条件焙烧 3 小时得到催化剂载体 SA。

该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 3 条贯通的孔道（3 条直径为 0.1mm 的圆柱体），所述 3 条圆柱形孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。载体的横截面示意图如图 4 所示，载体的强度列于表 1。

30 所述成型的具体过程如以上具体实施方式中所述，其中采用孔板进行所述成型，所述孔板包括：支架 3 开设有 12 个通料孔 6，且所述孔板设置有 3 个成型杆 4，如图 5 所示，每 4 个通料孔 6 沿一个成型杆

4 周向方向等间隔设置；所述支架 3 还设置有 3 个供成型杆 4 穿过的安装孔 5。所述 3 个成型杆 4 分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。如图 5 所示。

制备对比例 1

- 5 (1) 将干胶粉 200.0g、HY 分子筛 19.2g、田菁粉 8g 混合均匀，得到混合粉。2.5mL 的重量浓度为 68% 的硝酸加水至 155mL 混合均匀后加至混合粉中，混合得到混合物。将混合物送入挤条机中反复混捏 3 遍（15 分钟）后采用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 三叶条形孔板挤条，得到的挤出条于 120°C 下烘干 3 小时后，于 600°C 、通空气的条件焙烧 3 小时得到实心（不具有孔道）的载体 DA。

10 该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm。载体的横截面积如图 6 所示。

制备例 2

- 15 (1) 将干胶粉 200.0g、HY 分子筛 19.2g、田菁粉 8g 混合均匀，得到混合粉。将动物蛋白发泡剂（制备方法：牛蹄角 20g， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 6g， NaHSO_3 2g，水 200mL，水解温度 80°C ，水解时间 6h，制得发泡液，来源：马志珺,李小云,马学雷,崔艳玲,贾永辉. 蛋白质型混凝土发泡剂的研究[J]. 建筑科学,2009,25(05):73-76.）10mL（相等于含有牛蹄角 1.0g）和羟甲基纤维素 1g，加水至 175mL，在发泡机中发泡完成后，与混合粉混合得到混合物。

20 (2) 将上述混合物送入挤条机中反复混捏 3 遍（15 分钟）后采用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 带芯四叶形孔板挤条，孔板设置有 4 个成型杆（4 个直径为 0.1mm 的圆柱体），得到的挤出条于 120°C 下烘干 3 小时后，于 600°C 、通空气的条件焙烧 3 小时得到载体 SB。

- 25 该载体为四叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 4 条贯通的孔道（4 条直径为 0.1mm 的圆柱体），所述 4 条圆柱形孔道分别沿四个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。载体的横截面示意图如图 7 所示，载体的强度列于表 1。

制备例 3

- 30 按照制备例 1 的方法制备载体，不同的是，蛋清的用量为 5mL。且用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 带芯三叶形孔板挤条。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 4 条贯通的孔道（1 条外接圆直径为

0.1mm 的正三面棱体，3 条直径为 0.1mm 的圆柱体），所述 1 条正三面棱形孔道沿三叶形的外接圆的中心轴延伸，所述 3 条圆柱形孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。得到载体 SC。载体的横截面积如图 8 所示。载体的强度列于表 1。

5 制备例 4

按照制备例 2 的方法制备载体，不同的是，动物蛋白发泡剂的用量为 20mL，且采用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 3 条贯通的孔道（外接圆直径为 0.1mm 的正六面棱体），所述 3 条孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸，得到载体 SD。载体的横截面积如图 9 所示，载体的强度列于表 1。

制备例 5

按照制备例 1 的方法，不同的是，蛋清的用量为 20mL。得到载体 SE，载体的强度列于表 1。

15 制备例 6

按照制备例 1 的方法，不同的是，使用植物发泡剂代替蛋清，具体地：

（1）将干胶粉 200.0g、HY 分子筛 19.2g、田菁粉 8g 混合均匀，得到混合粉。将 1.5g 茶皂素（取自新沂市飞皇化工有限公司）、0.5mL 重量浓度为 68% 的硝酸混合，加水至 175mL，在发泡机中完成发泡，然后与混合粉混合得到混合物。

（2）按照制备例 1 的步骤（2）进行挤条，得到的挤出条于 120℃ 下烘干 3 小时后，于 600℃、通空气的条件焙烧 3 小时得到载体 SF。载体的强度列于表 1。

25 制备例 7

按照制备例 1 的方法制备载体，不同的是，用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条，孔板设置有 1 个成型杆（1 个直径为 0.2mm 的圆柱体）。得到催化剂载体 SG。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 1 条贯通的孔道（1 条直径为 0.2mm 的圆柱形孔道），所述圆柱形孔道沿三叶形的外接圆的中心轴延伸。载体的强度列于表 1。

对上述制得的载体的物化性能进行表征，结果列于下表 1 中。

表 1

载体	实施例	比表面积, m ² /g	孔容, mL/g	吸水率, mL/g	差值 R, mL/g	占比, %	强度, N/mm
DA	制备对比例 1	244	0.533	0.643	0.110	17.1	24.7
SA	制备例 1	225	0.711	0.927	0.215	23.2	22.6
SB	制备例 2	216	0.792	1.060	0.268	25.3	21.8
SC	制备例 3	235	0.632	0.794	0.162	20.4	23.5
SD	制备例 4	188	1.031	1.460	0.429	29.4	19.2
SE	制备例 5	206	0.871	1.193	0.322	27.0	20.9
SF	制备例 6	196	0.941	1.323	0.382	28.9	20.4
SG	制备例 7	225	0.696	0.911	0.215	23.6	23.0

注：所述占比是指差值 R 占载体的吸水率的比例；所述强度指的是载体的径向抗破碎强度。

实施例 1-7 和对比例 1

5 本实施例用于说明采用本发明提供的催化剂的催化性能。

测定上述载体的吸水率，按照催化剂中氧化钨含量为 21.5 重量%、氧化镍含量为 2.5 重量%配制硝酸镍（分析纯，北京益利化学试剂厂）和偏钨酸铵（工业品，购自长岭催化剂厂）混合水溶液，采用孔饱和法浸渍上述制备例和制备对比例的载体。将浸渍得到的载体于 120℃干燥 5 小时，接着于 400℃焙烧 3 小时，分别得到催化剂 CSA 至 CSG 以及 CDA。测得各催化剂的堆比列于表 2。

采用一次通过流程，原料油采用茂名 VGO（2011 年）性质：密度（20℃）为 0.9122g/cm³，T_{IBP}=272℃；T_{50%}=422℃；T_{FBP}=536℃。

将催化剂破碎成长度范围在 3-5 毫米的颗粒，在 200 毫升固定床反应器中装入该催化剂 100g，剩余空间用瓷球填满，通油前，催化剂首先在氢分压为 15.0MPa，且温度为 300℃的条件下采用 DMDS 作为硫化剂，气相硫化 28 小时，之后在氢分压为 14.7MPa，在温度为 320℃时通入原料油，氢油比为 1200 体积/体积，液时体积空速为 0.85h⁻¹，并在反应 400 小时后取样。

20 计算催化剂的催化活性、航煤（馏程 160-250℃）收率和尾油 95% 温度，结果在表 2 中列出，其中：

活性是指馏出温度高于 350℃的烃油的转化率为 60%时需要的裂

化反应温度，裂化反应温度越低说明催化剂的催化活性越高；
尾油 95%温度是采用模拟蒸馏曲线中，95%馏出点的馏出温度。

实施例 8

按照实施例 1 的方法，不同的是，分别按照催化剂中氧化钼含量
5 为 16.3 重量%、氧化镍含量为 2.8 重量%，磷含量 1.1 重量%配制，钼
酸铵、碱式碳酸镍和磷酸的混合水溶液，然后制备得到催化剂 CSH，
将催化剂的性能数据列于表 2。

实施例 9

按照实施例 1 的方法，不同的是，分别按照催化剂中氧化钨含量
10 为 17.0 重量%、氧化镍含量为 3.0 重量%配制偏钨酸铵和硝酸镍的混合
水溶液，然后制备得到催化剂 CSI，将催化剂的性能数据列于表 2。

表 2

	催化剂	活性/℃	航煤收率/%	尾油 95%温度/℃	催化剂堆比/ (g/mL)
对比例 1	CDA	377.6	37.9	495.5	0.96
实施例 1	CSA	379.1	38.7	491.2	0.84
实施例 2	CSB	379.8	39.0	489.0	0.79
实施例 3	CSC	378.4	38.3	493.4	0.89
实施例 4	CSD	381.9	39.6	482.4	0.62
实施例 5	CSE	380.5	39.2	486.8	0.73
实施例 6	CSF	381.2	39.5	484.3	0.68
实施例 7	CSG	379.0	38.7	491.2	0.85
实施例 8	CSH	381.6	38.3	493.2	0.83
实施例 9	CSI	380.1	38.5	492.7	0.85

由表 2 数据可知，本发明提供的催化剂，具有活性高、航煤收率
高，堆比低的优势。

15

部分 II: 涉及负载型催化剂用作费托合成催化剂的情况

实施例 10

本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

(1) 载体的制备方法

S1、将干胶粉（取自催化剂长岭分公司，干基 68 重量%）200.0g、田菁粉 6g 混合均匀，得到混合粉，将 2.5mL 硝酸加水至 155mL 混合均匀后加至上述混合粉中，得到混合物；

S2、在上述混合物在挤条机上反复捏合 3 遍，采用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条，挤出条于 120℃ 下烘干 3 小时后，于 600℃、通空气的条件焙烧 3 小时得到催化剂载体 ZA。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有贯通的孔道（直径为 0.1mm 的圆柱形），所述孔道沿外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZA 的横截面示意图如图 10 所示，其径向抗破碎强度列于表 3。

10 所述成型的具体过程包括：采用孔板进行所述成型，所述孔板包括：开设有成型孔 2 的基座 1（如图 1 所示，所述成型孔 2 为三叶形，外接圆直径为 1.6mm）、开设有三个通料孔 6 的支架 3 和一个成型杆 4，如图 2 所示，3 个通料孔 6 之间沿所述成型杆 4 周向方向等间隔设置；如图 1、图 2 所示，所述支架 3 和所述基座 1 上下贴合叠设，所述基座 15 1 与支架 3 的贴合面上设置有第一安装结构 7，支架 3 与基座 1 的贴合面上设置有与第一安装结构 7 适配的第二安装结构 8，使得所述支架 3 和所述基座 1 可拆卸连接。

所述支架 3 还设置有一个供成型杆 4（形状如图 3 所示）穿过的安装孔 5，所述成型杆 4 设置为穿过所述成型孔 2。所述成型杆 4 沿所述三叶形所在的外接圆的中心轴延伸。成型杆 4 的头部 13 安装在安装孔 5 中，成型杆的杆部 14 朝向所述成型孔的出料口方向延伸以套设（穿过）在安装孔 5 和成型孔 2 内。成型杆 4 插入成型孔中的部分设置为圆柱体，且圆柱体的直径为 0.1mm。

（2）催化剂的制备方法

25 按照催化剂中氧化钴含量为 30 重量%配置硝酸钴(分析纯，北京益利化学试剂厂)溶液。采用孔饱和法使用硝酸钴溶液两次浸渍载体 ZA，每次浸渍后在 120℃ 下烘干 3 小时，再在 400℃ 下焙烧 3 小时；得到催化剂 ZAC。

实施例 11

30 本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

（1）载体的制备方法

按照实施例 10 的方法，不同的是，用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤

条，孔板设置有 3 个成型杆。得到催化剂载体 ZB。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 3 条贯通的孔道（直径为 0.1mm 的圆柱形），所述 3 条孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZB 的横截面示意图如图 11 所示，催化剂载体 ZB 的径向抗破碎强度列于表 3。

所述成型的具体过程按照实施例 10 进行，不同的是，支架 3 开设有 12 个通料孔 6，且所述孔板设置有 3 个成型杆 4，如图 6 所示，每 4 个通料孔 6 沿一个成型杆 4 周向方向等间隔设置；所述支架 3 还设置有 3 个供成型杆 4 穿过的安装孔 5。所述 3 个成型杆 4 分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。

(2) 催化剂的制备方法

所述催化剂的制备方法如实施例 10 所述，不同的是，将载体替换为催化剂载体 ZB。得到催化剂 ZBC。

实施例 12

本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

(1) 载体的制备方法

按照实施例 11 的方法，不同的是，用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条，孔板设置有 3 个成型杆。得到催化剂载体 ZC。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm，载体内部具有 3 条贯通的孔道（外接圆直径为 0.1mm 的正六面棱体），所述 3 条孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZC 的横截面示意图如图 12 所示，催化剂载体 ZC 的径向抗破碎强度列于表 3。

所述成型的具体过程按照实施例 11 进行，不同的是，3 个成型杆 4 的形状均为外接圆直径为 0.1mm 的正六面棱体。

(2) 催化剂的制备方法

所述催化剂的制备方法如实施例 10 所述，不同的是，将载体替换为催化剂载体 ZC。得到催化剂 ZCC。

实施例 13

本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

(1) 载体的制备方法

按照实施例 11 的方法，不同的是，用 Ø1.6mm 带芯三叶形孔板挤条，孔板设置有 4 个成型杆（1 个为外接圆直径为 0.1mm 的正三面棱

体, 3 个为直径为 0.1mm 的圆柱体)。得到催化剂载体 ZD。该载体为三叶条形, 横截面的外接圆直径为 1.6mm, 载体内部具有 4 条贯通的孔道 (1 条外接圆直径为 0.1mm 的正三面棱体, 3 条直径为 0.1mm 的圆柱体), 所述 1 条正三面棱形孔道沿三叶形的外接圆的中心轴延伸, 5 所述 3 条圆柱形孔道分别沿三个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZD 催化剂载体的横截面示意图如图 13 所示, 催化剂载体 ZD 的径向抗破碎强度列于表 3。

(2) 催化剂的制备方法

按照实施例 10 所述的催化剂的制备方法制备得到催化剂 ZDC。

10 实施例 14

本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

(1) 载体的制备方法

按照实施例 11 的方法, 不同的是, 用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 带芯四叶形孔板挤条, 孔板设置有 4 个成型杆 (4 个直径为 0.1mm 的圆柱体)。得到催
15 化剂载体 ZE。该载体为四叶条形, 横截面的外接圆直径为 1.6mm, 载体内部具有 4 条贯通的孔道 (4 条直径为 0.1mm 的圆柱体), 所述 4 条圆柱形孔道分别沿四个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZE 催化剂载体的横截面示意图如图 14 所示, 催化剂载体 ZE 的径向抗破碎强度列于表 3。

20 (2) 催化剂的制备方法

按照实施例 10 所述的催化剂的制备方法制备得到催化剂 ZEC。

实施例 15

本实施例用于说明本发明所述的载体和催化剂的制备方法

(1) 载体的制备方法

25 按照实施例 11 的方法, 不同的是, 用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 带芯四叶形孔板挤条, 孔板设置有 5 个成型杆 (5 个为直径为 0.1mm 的圆柱体)。得到催化剂载体 ZF。该载体为四叶条形, 横截面的外接圆直径为 1.6mm, 载体内部具有 5 条贯通的孔道 (5 条直径为 0.1mm 的圆柱形孔道), 1 条圆柱形孔道沿四叶形的外接圆的中心轴延伸, 4 条圆柱形孔道分别沿
30 四个叶片所在的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZF 催化剂载体的横截面示意图如图 15 所示, 催化剂载体 ZF 的径向抗破碎强度列于表 3。

(2) 催化剂的制备方法

按照实施例 10 所述的催化剂的制备方法制备得到催化剂 ZFC。

实施例 16

按照实施例 10 的方法，不同的是，用 $\varnothing 1.6\text{mm}$ 带芯三叶形孔板挤条，孔板设置有 1 个成型杆（1 个为直径为 0.2mm 的圆柱体）。得到
5 催化剂载体 ZG。该载体为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm ，载体内部具有 1 条贯通的孔道（1 条直径为 0.2mm 的圆柱形孔道），所述圆柱形孔道沿三叶形的外接圆的中心轴延伸。催化剂载体 ZG 的径向抗破碎强度列于表 3。

（2）催化剂的制备方法

10 按照实施例 10 所述的催化剂的制备方法制备得到催化剂 ZGC。

实施例 17

（1）按照实施例 10 步骤（1）制备载体。

（2）催化剂的制备

按照催化剂中 Ru 含量为 0.3 重量%、氧化钴含量为 35 重量%配置
15 氯化钨和硝酸钴的混合溶液。采用孔饱和法使用氯化钨和硝酸钴的混合溶液两次浸渍载体 ZA，每次浸渍后在 120°C 下烘干 3 小时，再在 400°C 下焙烧 3 小时，得到催化剂 ZHC。

实施例 18

（1）按照实施例 10 步骤（1）制备载体。

20 （2）催化剂的制备

按照催化剂中 Ru 含量为 0.2 重量%、氧化钴含量为 25 重量%、氧化镁含量为 5 重量%配置氯化钨、硝酸钴和氯化镁的混合溶液。采用孔饱和法使用氯化钨、硝酸钴和氯化镁的混合溶液两次浸渍载体 ZA，每次浸渍后在 120°C 下烘干 3 小时，再在 400°C 下焙烧 3 小时，得到催化
25 剂 ZIC。

对比例 2

本对比例用于说明参比的载体和催化剂的制备方法

（1）载体的制备方法

按照实施例 10 的方法，不同的是，成型过程中采用常规孔板，得到
30 实心（不具有孔道）的催化剂载体 DA。催化剂载体 DA-2 为三叶条形，横截面的外接圆直径为 1.6mm ，催化剂载体 DA-2 的横截面示意图如图 16 所示，催化剂载体 DA-2 的径向抗破碎强度列于表 3。

(2) 对比催化剂的制备方法

按照实施例 10 所述的催化剂的制备方法制备得到对比催化剂 DAC-2。

5 测试例

本测试例用于说明如上获得的催化剂在费托合成反应中的性能

(1) 催化剂的活化

在微反固定床反应器中分别装入如上制得的催化剂 5ml，其余部分用石英砂填充。催化剂首先采用氢气进行还原活化，在压力为 0.1MPa，
10 空速为 1000h⁻¹，温度为 400℃ 的条件下还原 5 小时。

(2) 催化剂的费托合成活性评价

费托合成反应采用一次通过流程，反应温度为 210℃，反应压力 2.5MPa，合成气气体空速 2000h⁻¹，合成气气体体积组成 H₂/CO/N₂=60/30/10，反应 8 小时后在线气体取样，进行计算。

15 以 CO 转化率的大小来表示催化剂的活性，以甲烷选择性和 C5+ 烃类的选择性来表示费托合成催化剂的选择性，结果在表 4 中列出。

表 3

实施例	载体	径向抗破碎强度/（N/mm）
实施例 10	ZA	25.9
实施例 11	ZB	23.8
实施例 12	ZC	24.2
实施例 13	ZD	22.9
实施例 14	ZE	23.2
实施例 15	ZF	23.7
实施例 16	ZG	24.5
对比例 2	DA-2	26.7

表 4

编号	催化剂	CO 转化率/%	甲烷选择性/%	C5+烃类选择性/%
实施例 10	ZAC	45.2	9.48	82.1
实施例 11	ZBC	47.6	7.62	83.5
实施例 12	ZCC	48.7	7.02	84.2
实施例 13	ZDC	53.5	6.12	86.9
实施例 14	ZEC	51.0	6.82	85.2
实施例 15	ZFC	52.4	6.45	86.1
实施例 16	ZGC	49.3	7.12	84.3
实施例 17	ZHC	67.6	6.56	85.1
实施例 18	ZIC	58.5	6.72	83.9
对比例 2	DAC-2	37.6	13.3	76.4

通过表 4 的结果可以看出，与对比例 2 相比，本发明提供的催化剂具有明显更高的费托合成活性和 C5+烃类选择性，且具有更低的甲烷选择性。

5

部分 III：涉及在载体中引入孔道的直径对载体径向抗破碎强度的影响

按照实施例 10 的方法，不同的是，用 Ø1.6mm 带芯圆形孔板挤条，孔板设置有 1 个成型杆。成型杆设置为直径分别 0，0.1mm，0.2mm，
10 0.3mm，0.5mm，0.7mm 和 1mm 的圆柱体，得到一系列催化剂载体 Z0-Z6。载体 Z0-Z6 为圆柱条形，横截面的直径为 1.6mm，载体内部具有 1 条贯通的孔道（呈直径分别为 0，0.1mm，0.2mm，0.3mm，0.5mm，0.7mm 和 1mm 的圆柱形），所述孔道沿圆柱条的中心轴延伸。测试催化剂载体 Z0-Z6 的径向抗破碎强度，并记录径向发生约 0.17mm 形变（时
15 施加在催化剂载体上的压力。观察到，当所测试的载体催化剂的形变超过约 0.17mm 时发生破碎，因此将此时施加在催化剂载体上的压力记为破碎压力。将具有贯通的孔道的载体的数据与无贯通的孔道的载体的数据之比，即对 Z1-Z6 中的每一个测得的破碎压力相对于对 Z1 测得的破碎压力的比，作为压碎强度保留率。相关测试结果列于表 5。

20

表 5

载体	孔道直径 (mm)	载体直径 (mm)	孔道横截面积 与载体横截面 积的比 (%)	压碎强度保留 比/%
Z0	0	1.6	0.00	100.0
Z1	0.1	1.6	0.39	97.8
Z2	0.2	1.6	1.56	93.8
Z3	0.3	1.6	3.52	86.7
Z4	0.5	1.6	9.77	70.2
Z5	0.7	1.6	19.14	37.7
Z6	1	1.6	39.06	12.4

根据上述数据作图，结果如图 17 显示。上述结果表明，当孔道横截面积与载体横截面积的比小于等于 3: 100 时，载体的强度降低小于约 10%。

5 上述实施例的结果显示，通过控制载体孔道横截面积与载体横截面积的比小于等于 3: 100，使得相应的负载型催化剂能兼顾高强度和高催化活性。由此获得的催化剂将适合用于固定床反应器，特别用于微反应器、微通道反应器、微化工反应器或介观反应器中。

10 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。