

加氢催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及加氢催化剂技术领域，具体涉及加氢催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

随着原油劣质化以及环保法规对于清洁油品质量要求的日趋严格，全氢型炼厂已经成为未来炼厂的发展方向。加氢技术可提高炼厂原料油适应性、调整产品结构、提高轻质油品收率、还可以生产清洁产品和实现清洁化生产，是炼油工艺中最灵活和绿色的加工技术。其中，加氢催化剂是加氢技术的核心。

加氢催化剂通常由载体和活性金属组分组成。金属沉积、积炭、以及活性相的聚集是导致加氢催化剂失活的三个主要因素。炼厂原料劣质化的加剧以及对油品质量要求的不断提升，除需要加氢催化剂具有更高活性外，还要求其具有优异的稳定性。如何通过载体的形貌、表面性质、孔结构以及催化剂活性相结构稳定性之间的优化匹配，为催化剂提供优良的扩散性能和容垢能力，并减少催化剂活性相结构在反应过程中的破坏、聚集和毒化，是提升催化剂活性和稳定性的关键技术。

然而，目前还没有公开的技术可以很好地兼顾催化剂活性及稳定性两方面的要求，这样严重影响了催化剂实际的工业应用效果。

发明内容

本申请的目的是提供一种加氢催化剂及其制备方法和应用，该加氢催化剂同时具备良好的加氢活性和高稳定性。

为了实现上述目的，在一个方面，本申请提供了一种加氢催化剂，该催化剂包括载体和负载在所述载体上的加氢活性金属组分，所述加氢活性金属组分含有至少一种 VIB 族金属组分以及至少一种 VIII 族金属组分，所述载体由含磷氧化铝构成；

该加氢催化剂经氢气程序升温还原方法（H₂-TPR）测量时，位于 300-500℃ 处的低温还原峰的峰高 P_{低温峰} 与位于 650-850℃ 处的高温还原

峰的峰高 $P_{\text{高温峰}}$ 的比值 $S = P_{\text{低温峰}} / P_{\text{高温峰}}$ 为 0.5-2.0; 优选为 0.7-1.9, 进一步优选为 0.8-1.8。

在另一方面, 本申请提供了一种含磷拟薄水铝石, 以氧化物计并以所述含磷拟薄水铝石的干基重量为基准, 包含 94-99 重量%、优选 95-98 重量%的 Al_2O_3 , 和 1-6 重量%、优选 2-5 重量%的 P_2O_5 , 其中所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$, 其中 $h = D(031)/D(020)$, 所述 $D(031)$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(031)峰所代表的晶面的晶粒尺寸, $D(020)$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(020)峰所代表的晶面的晶粒尺寸, 所述(031)峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $34-43^\circ$ 的峰, 所述(020)峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $10-15^\circ$ 的峰, $D = K\lambda / (B \cos\theta)$, K 为 Scherrer 常数, λ 为靶型材料的衍射波长, B 为衍射峰的半峰宽, 2θ 为衍射峰的位置; 更优选地, 所述拟薄水铝石的 h 满足 $1.9 \leq h \leq 3$, 优选满足 $2.2 \leq h \leq 2.8$ 。

在另一方面, 本申请提供了一种含磷拟薄水铝石的制备方法, 包括以下步骤:

1) 在晶粒生长调节剂以及含磷化合物存在下、pH 为 4-7、优选 4-6.5 的条件下, 将无机含铝化合物溶液与酸或碱接触进行沉淀反应, 或者将有机含铝化合物与水接触进行水解反应, 得到含磷的水合氧化铝; 以及

2) 将上述得到的含磷的水合氧化铝在 pH 为 7-10.5、优选 8-10 的条件下进行老化, 得到含磷拟薄水铝石。

再一方面, 本申请提供了一种加氢催化剂的制备方法, 包括如下步骤:

i) 提供含磷拟薄水铝石, 优选地所述含磷拟薄水铝石为根据本申请的含磷拟薄水铝石或者根据本申请所述的制备方法得到的含磷拟薄水铝石;

ii) 在所述含磷拟薄水铝石上负载加氢活性金属组分, 得到加氢催化剂前体, 其中所述加氢活性金属组分含有至少一种 VIB 族金属组分以及至少一种 VIII 族金属组分; 以及

iii) 对所述加氢催化剂前体进行焙烧, 得到加氢催化剂, 其中所述焙烧的条件包括: 焙烧温度为 $560-800^\circ\text{C}$, 焙烧时间为 1-10 小时。

又一方面, 本申请提供了根据本申请的加氢催化剂或者根据本申请的制备方法得到的加氢催化剂在烃油加氢反应中的应用。

与现有技术相比，本申请的加氢催化剂在应用于加氢处理时，具有优异的杂原子脱除效果，且具有优异的稳定性。同时，在本申请的加氢催化剂制备方法中，通过在 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$ 的含磷拟薄水铝石上负载加氢活性金属组分，再在 560-800℃ 的高温条件下对所得加氢催化剂前体进行焙烧，可以得到同时具有良好的加氢活性和高稳定性的加氢催化剂。

具体实施方式

以下对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

在本申请中，采用 SEM-EDX(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometry) 法对载体颗粒中的元素分布进行分析。由于 SEM-EDX 表征结果中沿载体径向每一点元素含量的数值与该点元素含量相互对应，虽然该数值的大小可能并不代表该点元素的真实含量，但能够反映该点元素含量高低。因此，为了表示加氢活性金属组分沿载体径向的分布规律引入分布因子 σ ，用 σ 表示加氢活性金属组分在颗粒某一位置处的含量（也称为浓度）与中心处的含量之比。所述加氢活性金属组分在某一位置处的含量是指 SEM-EDX 表征结果中该位置附近（位置偏差 $\leq 20\text{nm}$ ）20 个数值点记数的平均值；所述加氢活性金属组分在中心处的含量为中心点附近（位置偏差 $\leq 20\text{nm}$ ）20 个数值点记数率的平均值。若 $\sigma > 1$ ，则表明该点加氢活性金属组分含量高于该载体颗粒中心处；若 $\sigma = 1$ ，则表明该点加氢活性金属组分含量与该载体颗粒

粒中心处相同；若 $\sigma < 1$ ，则表明该点加氢活性金属组分含量小于该载体颗粒中心处。例如，在 $\sigma_{\text{VIB}}(R)$ 中， R 为颗粒半径，以该载体颗粒中心处为起点，VIB 是指以元素计的 VIB 族金属组分，具体地， $\sigma_{\text{VIB}}(R)$ 是指从该载体中心处起 R 处的 VIB 族金属组分含量与该载体的中心处的 VIB 族金属组分含量之比。

在本申请中，除非特别说明，所述晶粒生长调节剂的用量在所述沉淀反应中是以所述无机含铝化合物按氧化铝计的重量为基准计算的，而在所述水解反应中是以所述有机含铝化合物按氧化铝计的重量为基准计算的。

本申请中，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，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请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明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，在第一方面，本申请提供了一种加氢催化剂，该催化剂包括载体和负载在所述载体上的加氢活性金属组分，所述加氢活性金属组分含有至少一种 VIB 族金属组分以及至少一种 VIII 族金属组分，所述载体由含磷氧化铝构成；

所述加氢催化剂经氢气程序升温还原方法（ H_2 -TPR）测量时，位于 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 处的低温还原峰的峰高 $P_{\text{低温峰}}$ 与位于 $650\text{-}850^\circ\text{C}$ 处的高温还原峰的峰高 $P_{\text{高温峰}}$ 的比值 $S = P_{\text{低温峰}}/P_{\text{高温峰}}$ 为 $0.5\text{-}2.0$ ；优选为 $0.7\text{-}1.9$ ，进一步优选为 $0.8\text{-}1.8$ 。

本申请的发明人发现，通过在含有磷元素的含磷氧化铝上负载特定的加氢活性金属组分，使得催化剂的上述比值 S 为 $0.5\text{-}2.0$ ，催化剂能够获得较好的初始活性和更好的活性稳定性，优选比值 S 为 $0.8\text{-}1.8$ 。当 S 值低于 1 时，初始活性过低，影响催化剂的正常使用；当 S 值大于 2.0 时，稳定性提高不明显。

在优选的实施方式中，所述加氢催化剂的 VIB 族金属组分的分布因子 $\sigma_{\text{VIB}}(R)$ 为 $0.5\text{-}3.5$ ，进一步优选为 $0.8\text{-}3$ ，特别优选为 $1\text{-}2.6$ ，最优

选为 1-1.05; VIII 族金属组分的分布因子 $\sigma_{\text{VIII}}(\text{R})$ 为 0.5-3.5, 进一步优选为 0.8-3, 特别优选为 0.98-1.19。在该优选实施方式中, 加氢催化剂中加氢活性金属组分沿载体径向的分布更均匀, 更利于改善脱金属、脱氮和脱残炭的加氢活性。

- 5 在本申请中, 所述 VIB 族金属组分和 VIII 族金属组分并没有严格的限制, 只要利于提高加氢催化剂的加氢活性和稳定性即可; 优选地, 所述 VIB 族金属组分为 Mo 和/或 W, 所述 VIII 族金属组分为 Co 和/或 Ni。

在本申请中, 所述 VIB 族金属组分和所述 VIII 族金属组分的用量
10 可在较宽范围内变化。优选地, 以所述加氢催化剂的总量为基准, 所述载体的含量为 30-99 重量%, 以氧化物计, 所述 VIB 族金属组分的含量为 0.5-50 重量%, 所述 VIII 族金属组分的含量为 0.5-20 重量%; 进一步优选地, 以所述加氢催化剂的总量为基准, 所述载体的含量为 40-94 重量%, 以氧化物计, 所述 VIB 族金属组分的含量为 5-45 重量%,
15 所述 VIII 族金属组分的含量为 1-15 重量%。特别优选地, 以所述加氢催化剂的总量为基准, 所述载体的含量为 64-86 重量%, 以氧化物计, 所述 VIB 族金属组分的含量为 12-30 重量%, 所述 VIII 族金属组分的含量为 2-6 重量%。

在优选的实施方式中, 以氧化物计并以载体的重量为基准, 本申
20 请的加氢催化剂的载体中 Al_2O_3 的含量为 94-99 重量%, 优选为 95-98 重量%; P_2O_5 的含量为 1-6 重量%, 优选为 2-5 重量%。

在优选的实施方式中, 所述含磷氧化铝具有特定的表面羟基分布, 该含磷氧化铝的 IR 谱图中, $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 为 1.9-2.8, 优选为 2-2.7; 其中, I_{3670} 为 3670 cm^{-1} 处峰高, I_{3580} 为 3580 cm^{-1} 处峰高,
25 I_{3770} 为 3770 cm^{-1} 处峰高, I_{3720} 为 3720 cm^{-1} 处峰高。 $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值满足上述规定的含磷氧化铝具有特定的羟基分布, 更有利于提高以该含磷氧化铝作为载体的加氢催化剂的加氢活性。现有技术的氧化铝载体 $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值一般低于 1.8。

根据本申请, 所述含磷氧化铝可以由含磷拟薄水铝石经焙烧得到,
30 优选地所述焙烧的条件包括: 焙烧温度为 $560-800^\circ\text{C}$; 焙烧时间为 1-10 小时; 焙烧的升温速度为 $50-600^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。

在优选的实施方式中, 所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$, 优

选 $1.9 \leq h \leq 3$, 更优选 $2.2 \leq h \leq 2.8$, 其中 $h = D(031)/D(020)$, 所述 D(031) 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (031) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸, D(020) 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (020) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸, 所述 (031) 峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $34-43^\circ$ 的峰, 所述 (020) 峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $10-15^\circ$ 的峰, $D = K\lambda/(B\cos\theta)$, K 为 Scherrer 常数, λ 为靶型材料的衍射波长, B 为衍射峰的半峰宽, 2θ 为衍射峰的位置。

本申请的加氢催化剂中还可以含有任何不影响本申请加氢催化剂的性能或能改善本申请加氢催化剂性能的助剂, 如可以含有 IA、IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IIB、IIIB、IVB 族元素和稀土金属元素中的至少一种, 优选为硼、氟、硅、钠、镁、锂、锌、钙、钾、钛、镧、铈中的至少一种, 以催化剂为基准, 以单质元素计的所述助剂的含量不超过 10 重量%, 优选为 0.5-6 重量%。

与现有技术的加氢催化剂相比, 本申请的加氢催化剂在加氢活性和稳定性方面具有良好的综合性能。本申请的加氢催化剂用于烃油加氢反应时, 即可以单独使用, 也可以与其他催化剂组合使用。

在第二方面, 本申请提供了一种含磷拟薄水铝石, 以氧化物计并以所述含磷拟薄水铝石的干基重量为基准, 包含 94-99 重量%、优选 95-98 重量%的 Al_2O_3 , 和 1-6 重量%、优选 2-5 重量%的 P_2O_5 , 其中所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$, 其中 $h = D(031)/D(020)$, 所述 D(031) 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (031) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸, D(020) 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中 (020) 峰所代表的晶面的晶粒尺寸, 所述 (031) 峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $34-43^\circ$ 的峰, 所述 (020) 峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $10-15^\circ$ 的峰, $D = K\lambda/(B\cos\theta)$, K 为 Scherrer 常数, λ 为靶型材料的衍射波长, B 为衍射峰的半峰宽, 2θ 为衍射峰的位置。

根据本申请的含磷拟薄水铝石通过焙烧制得的含磷氧化铝具有特定的羟基分布, 更有利于提高以该含磷氧化铝作为载体的加氢催化剂的加氢活性。现有技术制得的拟薄水铝石中, h 一般为 0.85-1.65。

在本申请中, 对于不同的衍射峰, B 和 2θ 均取与之相应的峰的值, 例如, 计算 D(031) 时, $D(031) = K\lambda/(B\cos\theta)$, 其中 B 为 031 衍射峰的半峰宽, 2θ 为 031 衍射峰的位置; 计算 D(020) 时, $D(020) = K\lambda/(B\cos\theta)$, 其中 B 为 020 衍射峰的半峰宽, 2θ 为 020 衍射峰的位置。

在优选的实施方式中, 所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.9 \leq h \leq 3$, 进

一步优选满足 $2.2 \leq h \leq 2.8$ 。在该优选范围内，以所述含磷拟薄水铝石焙烧得到的含磷氧化铝作为载体的加氢催化剂具有更好的加氢活性。

根据本申请，所述含磷拟薄水铝石的相对结晶度（以 Condea 公司的商业 SB 粉为基准）一般在 45-77% 范围内，优选为 65-77% 范围内。

- 5 根据本申请的含磷拟薄水铝石含有磷元素，且具有特定的晶体结构，使得该含磷拟薄水铝石制得的载体与负载在所述载体上的加氢活性金属组分一起制备得到的加氢催化剂表现出优异的加氢活性和反应稳定性。

10 在第三方面，本申请提供了一种含磷拟薄水铝石的制备方法，包括以下步骤：

1) 在晶粒生长调节剂以及含磷化合物存在下、pH 为 4-7、优选 4-6.5 的条件下，将无机含铝化合物溶液与酸或碱接触进行沉淀反应，或者将有机含铝化合物与水接触进行水解反应，得到含磷的水合氧化铝；以及

- 15 2) 将上述得到的含磷的水合氧化铝在 pH 为 7-10.5、优选 8-10 的条件下进行老化，得到含磷拟薄水铝石。

本申请的发明人在研究过程中发现，通过在原料中添加含磷化合物，在沉淀反应或者水解反应过程中添加晶粒生长调节剂，且控制沉淀反应或者水解反应的 pH 为 4-7，随后再调节 pH 至 7-10.5 老化的方法，加强晶粒生长方式的调节，可以制备出具有特定羟基分布结构的含磷拟薄水铝石。

不拘泥于具体理论，据信在晶粒生长调节剂以及含磷化合物存在下进行所述沉淀反应或者水解反应，有利于对晶粒在(020)晶面和(031)晶面的生长速度进行调节，以使所得含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$ ，
25 优选 $1.9 \leq h \leq 3$ ，更优选 $2.2 \leq h \leq 2.8$ ，其中 h 的定义如上所述。在所述沉淀反应或者所述水解反应的原料中或者反应过程中加入晶粒生长调节剂以及含磷化合物，使得在后进行的老化反应同样在晶粒生长调节剂以及含磷化合物存在下进行，因此所述老化过程中可以不用再额外加入晶粒生长调节剂以及含磷化合物。

30 根据本申请，所述沉淀反应或者所述水解反应在晶粒生长调节剂以及含磷化合物存在下、pH 为 4-7 条件下进行，既可以满足含磷水合氧化铝的沉淀，又保持较低的 pH 条件，以避免高 pH 下拟薄水铝石晶

粒生长过快，加强磷及生长调节剂对拟薄水铝石生长的共同调节作用。水合氧化铝的生成、老化整个过程拟薄水铝石的晶粒生长，都在含磷化合物和晶粒调节剂共同存在下进行，使得制得的拟薄水铝石具有特殊的晶体结构，特别适用于作用重油加氢催化剂的载体前驱体。

- 5 在一种具体实施方式中，步骤 1) 进一步包括：将无机含铝化合物溶液、含磷化合物、晶粒生长调节剂以及酸或碱接触进行沉淀反应，或者，将有机含铝化合物、含磷化合物、晶粒生长调节剂与水进行水解反应；控制所述沉淀反应或水解反应的 pH 为 4-7。

10 在优选的实施方式中，步骤 1) 的所述沉淀反应或水解反应在 pH 为 4-6.5 的条件下进行。使得沉淀反应或者水解反应在上述优选 pH 下进行，更有利于提高由所得含磷拟薄水铝石制备的加氢催化剂在重油加氢中的加氢活性。

15 除 pH 外，本申请对所述沉淀反应和水解反应的其它条件没有严格的限定。优选地，所述沉淀反应和所述水解反应的温度各自独立地为 30-90℃。

在优选的实施方式中，所述沉淀反应的条件包括：反应温度为 40-90℃，反应时间为 10-60 分钟。进一步优选地，所述沉淀反应的条件包括：反应温度为 45-80℃，反应时间为 10-30 分钟。

20 所述水解反应过程中水的用量可以在较宽的范围内选择，只要使得水与有机含铝化合物的摩尔比为大于化学计量比即可。在优选的实施方式中，所述水解反应的条件包括：反应温度为 40-90℃，优选为 45-80℃，反应时间为 2-30 小时，优选为 2-20 小时。

25 在本申请中，所述晶粒生长调节剂为能够调节拟薄水铝石晶粒在不同晶面上的生长速度的物质，优选为能够调节晶粒在(020)晶面和(031)晶面的生长速度的物质，例如，可以为各种能与水合氧化铝发生强吸附作用的物质。在优选的实施方式中，所述晶粒生长调节剂可以选自多羟糖醇、其对应羧酸的盐和硫酸盐中的至少一种；进一步优选地，所述晶粒生长调节剂可以选自山梨糖醇、葡萄糖、葡萄糖酸、葡萄糖酸盐、核糖醇、核糖酸、核糖酸盐、硫酸盐或者它们的任意组合。

30 所述葡萄糖酸盐、核糖酸盐和硫酸盐各自可以为它们的可溶性盐，例如，可以为钾盐、钠盐和锂盐中的一种或几种。

本申请对所述晶粒生长调节剂的加入方式没有特别限定，可以将

晶粒生长调节剂单独加入，也可以预先将晶粒生长调节剂与一种或几种原料混合，然后再将含有晶粒生长调节剂的原料进行反应。

本申请对所述晶粒生长调节剂的用量没有严格的限定。在某些优选的实施方式中，以氧化铝计，所述沉淀反应中，所述晶粒生长调节剂的用量为无机含铝化合物重量的 1-10 重量%，优选为 1.5-8.5 重量%，更进一步优选为 2-6 重量%。在另一些优选的实施方式中，以氧化铝计，所述水解反应中，所述晶粒生长调节剂的用量为有机含铝化合物重量的 1-10 重量%，优选为 1.5-8.5 重量%，更进一步优选为 2-6 重量%。

在本申请中，对所述含磷化合物的加入方式没有特别限定，可以将含磷化合物（或者配制成含磷化合物水溶液）单独加入，也可以预先将含磷化合物（或者其水溶液）与一种或几种原料混合，然后再将含有含磷化合物的原料进行反应，只要保证所述沉淀反应或者水解反应在含磷化合物存在下进行即可。在本申请提供的制备方法中，所述含磷化合物对拟薄水铝石晶粒的生长具有调节作用。

在本申请中，所述含磷化合物可以在较宽的范围内选择，例如可以以为水溶性无机含磷化合物。在优选的实施方式中，所述含磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸钠和磷酸钾中的至少一种。

为了更好发挥含磷化合物对拟薄水铝石晶粒生长的调节作用，优选地，所述含磷化合物的用量使得在所得的含磷拟薄水铝石中，以氧化物计并以含磷拟薄水铝石的干基重量为基准， P_2O_5 的含量为 1-6 重量%，优选为 2-5 重量%。在本申请中，无特殊说明情况下，含磷拟薄水铝石的干基重量是指所述含磷拟薄水铝石在 600°C 焙烧 4 小时后测得的重量。

根据本申请，所述步骤 1) 中采用的无机含铝化合物优选为铝盐和/或铝酸盐。相应地，所述无机含铝化合物也可以是各种铝盐溶液和/或铝酸盐溶液，所述铝盐溶液可以是各种铝盐溶液，例如可以是硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或几种的水溶液。因为价格低，优选硫酸铝溶液和/或氯化铝溶液。铝盐可以单独使用也可以两种或者多种混合后使用。所述铝酸盐溶液是任意的铝酸盐溶液，如铝酸钠溶液和/或铝酸钾溶液。因为其获得容易而且价格低，优选为铝酸钠溶液。铝酸盐溶液也可以单独或者混合使用。对所述无机含铝化合物溶液的浓度

没有特别限定，优选地，以氧化铝计，所述无机含铝化合物溶液的浓度为 20-200 克/升。

根据本申请，所述步骤 1) 中采用的有机含铝化合物可以是各种能与水发生水解反应，产生水合氧化铝沉淀的烷氧基铝中的至少一种，
5 例如可以是异丙醇铝、异丁醇铝、三异丙氧基铝、三特丁氧基铝和异辛醇铝中的至少一种。

根据本申请，所述步骤 1) 中采用的酸可以是各种质子酸或在水介质中呈酸性的氧化物，例如，可以是硫酸、盐酸、硝酸、碳酸、磷酸、甲酸、乙酸、柠檬酸和草酸中的至少一种，优选地，所述质子酸选自
10 硝酸、硫酸和盐酸中的至少一种。所述碳酸可以通过向铝盐溶液和/或铝酸盐溶液中通入二氧化碳而原位产生。所述酸可以以溶液的形式引入，对所述酸溶液的浓度没有特别限定，优选 H^+ 的浓度为 0.2-2 摩尔/升。

根据本申请，所述步骤 1) 中采用的碱可以为氢氧化物或在水介质
15 中水解使水溶液呈碱性的盐，优选地，所述氢氧化物选自氨水、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种；优选地，所述盐选自偏铝酸钠、偏铝酸钾、碳酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾和碳酸钾中的至少一种。所述碱可以以溶液的形式引入，对所述碱溶液的浓度没有特别限定，优选 OH^- 的浓度为 0.2-4 摩尔/升。当以偏铝酸钠和/或偏
20 铝酸钾作为碱时，计算所述晶粒生长调节剂和含磷化合物的用量时，也考虑偏铝酸钠和/或偏铝酸钾中相应的氧化铝的量。

在某些优选实施方式中，为了调控步骤 1) 的水解反应的 pH，也可以在水解反应中引入酸或碱，所述酸或碱的引入方式和种类可以如上文所述，在此不再赘述。

25 此外，通过对反应物中碱或酸的用量控制 pH 而使铝沉淀的方法也为本领域技术人员所公知，在此不再赘述。

根据本申请，步骤 2) 的所述老化在 pH 为 7-10.5 条件下进行。由于步骤 1) 的所述沉淀反应或水解反应在 pH 为 4-7 条件下进行，因此优选在进行老化之前，引入碱以调节老化反应的 pH。所述碱可以以溶
30 液的形式引入，对所述碱溶液的浓度没有特别限定，优选 OH^- 的浓度为 0.2-4 摩尔/升。在优选的实施方式中，步骤 2) 的所述老化在 pH 为 8-10 条件下进行。

除了 pH 外，步骤 2) 的所述老化的其他条件可以在较宽范围内选择。在优选的实施方式中，所述老化的温度为 50-95℃，优选为 55-90℃。所述老化的时间可以根据老化温度进行适当选择，优选地，老化时间为 0.5-8 小时，更优选为 2-6 小时。

- 5 在优选的实施方式中，本申请的方法还包括在老化反应后，对老化产物进行分离、洗涤和可选地干燥。按照本申请的方法，所述分离可以为本领域的公知技术，如过滤或离心分离。所述洗涤和干燥的方法可以为制备拟薄水铝石中常用的方法，例如，所述洗涤用剂可以为水，所述干燥可以为烘干、鼓风干燥、喷雾干燥和闪蒸干燥中的至少
10 一种。干燥温度可以为 100-350℃，优选为 120-300℃。

在一特别优选的实施方式中，本申请的含磷拟薄水铝石的制备方法包括如下步骤：

- 1) 将包含含磷化合物和晶粒生长调节剂的无机含铝化合物溶液与碱溶液或酸溶液并流或者间歇式加入到反应容器中进行沉淀反应，得
15 到含磷水合氧化铝浆液；或者，在去离子水中加入含磷化合物和晶粒生长调节剂与烷氧基铝进行水解反应，得到含磷水合氧化铝浆液，并通过酸溶液或者碱溶液的用量，使得沉淀反应或者水解反应在 pH 为 4-7，优选 4-6.5 条件下进行；

- 2) 将步骤 1) 得到的含磷水合氧化铝浆液，加入碱性溶液调节 pH
20 为 7-10.5 后，于 50-95℃老化 0.5-8 小时，然后进行过滤、洗涤、干燥，得到含磷拟薄水铝石。

在第四方面，本申请提供了一种加氢催化剂的制备方法，包括如下步骤：

- i) 提供含磷拟薄水铝石，优选地所述含磷拟薄水铝石为根据本申
25 请的含磷拟薄水铝石或者根据本申请的制备方法得到的含磷拟薄水铝石；

ii) 在所述含磷拟薄水铝石上负载加氢活性金属组分，得到加氢催化剂前体，其中所述加氢活性金属组分含有至少一种 VIB 族金属组分以及至少一种 VIII 族金属组分；以及

- 30 iii) 对所述加氢催化剂前体进行焙烧，得到加氢催化剂，其中所述焙烧的条件包括：焙烧温度为 560-800℃，焙烧时间为 1-10 小时。

本申请的发明人在研究过程中发现，在加氢催化剂的制备过程中，

通过在根据本申请的含磷拟薄水铝石上负载加氢活性金属组分，再在 560-800℃ 的高温下对所得加氢催化剂前体焙烧 1-10 小时，优选 3-6 小时，可以得到同时具有良好的加氢活性和高稳定性的加氢催化剂。在进一步优选的实施方式中，步骤 iii) 的所述焙烧的温度为 610-780℃，
5 更优选为 630-750℃，最优选为 650-730℃。

在本申请中，步骤 iii) 的焙烧可以按照本领域的常规方式进行，这种焙烧可以是由环境温度升高至焙烧温度，也可以是由浸渍金属组分之后的干燥温度直接升高至焙烧温度，本申请对此没有特别的限定。例如，焙烧时的升温速率可以为 50-600℃/小时，优选为 100-550℃/小
10 时。

在本申请方法的优选实施方式中，所述 VIB 族金属组分为 Mo 和/或 W，所述 VIII 族金属组分为 Co 和/或 Ni。

根据本申请，所述 VIB 族金属组分和所述 VIII 族金属组分的用量可在较宽的范围内变化。优选地，所述 VIB 族金属组分和所述 VIII 族金属组分的用量使得制得的加氢催化剂中，以所述加氢催化剂的总量
15 为基准，载体的含量为 30-99 重量%，以氧化物计，所述 VIB 族金属组分的含量为 0.5-50 重量%，所述 VIII 族金属组分的含量为 0.5-20 重量%。

进一步优选地，所述加氢活性金属组分的用量使得制得的加氢催化剂中，以所述加氢催化剂的总量为基准，载体的含量为 40-94 重量%，以氧化物计，所述 VIB 族金属组分的含量为 5-45 重量%，所述 VIII 族金属组分的含量为 1-15 重量%。更优选地，以所述加氢催化剂的总量为基准，载体的含量为 64-86 重量%，以氧化物计，所述 VIB 族金属组分的含量为 12-30 重量%，所述 VIII 族金属组分的含量为 2-6 重量%。
20

25 本申请的加氢催化剂制备方法的第一类优选实施方式：

在本申请方法的第一类优选实施方式中，所述步骤 ii) 进一步包括：

A) 将所述含磷拟薄水铝石成型并干燥，得到成型物，其中所述干燥之后不进行焙烧；和

B) 将加氢活性金属组分负载到步骤 A) 所得的成型物上，然后任
30 选进行干燥，得到所述加氢催化剂前体。

在本申请中，对所述步骤 A) 中的干燥方式没有特别限制，可以按照本领域的常规方式进行。在优选的实施方式中，步骤 A) 的所述干

干燥的条件包括：干燥温度为 40-350℃，优选为 100-200℃；干燥时间为 1-24 小时，优选为 2-12 小时。

根据本申请，在步骤 A)的所述干燥之后不进行焙烧，由此在本申请方法中仅进行一次焙烧，在提高催化剂生产收率，降低生产成本的
5 同时提高催化剂活性稳定性，且操作更加简便。

根据本申请，对步骤 B)中加氢活性金属组分负载到所述成型物上的方法没有特别的限制，可以是本领域中惯常采用的任何方法，例如可以为浸渍法。在优选的实施方式中，所述步骤 B)包括用含有至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物的浸渍液浸渍所述
10 成型物，然后进行干燥，得到所述加氢催化剂前体。

在优选的实施方式中，步骤 B)中所用的 VIB 族金属化合物和 VIII 族金属化合物各自独立地选自它们的可溶性化合物中的至少一种（包括在助溶剂存在下可溶于水的相应金属化合物）。具体地，所述 VIB 族金属化合物，以钼为例，可以选自含钼金属的盐和/或氧化物，例如
15 可以选自氧化钼、钼酸盐、仲钼酸盐、磷钼酸盐中的至少一种，优选氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵、磷钼酸中的至少一种；VIII 族金属化合物，以钴为例，可以选自硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴、氧化钴中的至少一种，优选硝酸钴和/或碱式碳酸钴，以镍为例，可以选自含镍的盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种，例如可以选自镍的硝
20 酸盐、氯化物、甲酸盐、乙酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、磷化物、硫化物和氧化物中的至少一种，优选为镍的草酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐和氧化物中的至少一种，更优选氧化镍、硝酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍、氯化镍和碳酸镍中的至少一种。

25 根据本申请，对步骤 B)中采用的干燥条件没有特别的限制。优选地，所述干燥的条件包括：干燥温度为 50-350℃，干燥时间为 1-12 小时，优选干燥温度为 80-250℃，干燥时间为 2-8 小时。本申请对所述干燥的方式没有特别的限制，所述干燥可以为烘干、鼓风干燥、喷雾干燥和闪蒸干燥中的至少一种。本申请对所述干燥的气氛没有特别限
30 制，可以是空气、氧气和氮气的至少一种，优选为空气。

在一特别优选的实施方式中，本申请的加氢催化剂制备方法包括如下步骤：

i) 将包含含磷化合物和晶粒生长调节剂的无机含铝化合物溶液与碱溶液或酸溶液并流或者间歇式加入到反应容器中进行沉淀反应，得到含磷水合氧化铝浆液；或者，在去离子水中加入含磷化合物和晶粒生长调节剂与烷氧基铝进行水解反应，得到含磷水合氧化铝浆液，并
5 通过调节酸溶液或者碱溶液的用量，使得沉淀反应或者水解反应在 pH 为 4-7，优选 4-6.5 条件下进行；向所得到的含磷水合氧化铝浆液中加入碱性溶液调节 pH 为 7-10.5 后，于 50-95℃老化 0.5-8 小时，然后进行过滤、洗涤、干燥，得到含磷拟薄水铝石；

ii) 将步骤 i) 所得的含磷拟薄水铝石挤条成型并于 40-350℃下干燥 1-24 小时，得到成型物，再用含有至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物的浸渍液浸渍所述成型物，然后于 80-200℃
10 下干燥 1-8 小时；

iii) 将步骤 ii) 得到的固体产物于 560-800℃下焙烧 1-10 小时，得到加氢催化剂。

15 本申请的加氢催化剂制备方法的第二类优选实施方式：

在本申请方法的第二类优选实施方式中，所述步骤 ii) 进一步包括：将所述含磷拟薄水铝石与加氢活性金属组分的前驱体混合、成型并干燥，得到所述加氢催化剂前体。

根据本申请，所述加氢活性金属组分的前驱体含有至少一种 VIB
20 族金属组分的前驱体以及至少一种 VIII 族金属组分的前驱体。本申请对所述加氢活性金属组分的前驱体的形式没有特别要求，只要能将加氢活性金属组分负载在拟薄水铝石上即可；例如可以为加氢活性金属组分前驱体的固体粉末或加氢活性金属组分前驱体的溶液。

在本申请中，所述加氢活性金属组分的前驱体可以在较宽的范围
25 内选择，优选地，所述加氢活性金属组分的前驱体选自加氢活性金属组分的盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种。

在优选的实施方式中，所述 VIB 族金属组分的前驱体为含有 Mo 和/或 W 的前驱体；进一步优选地，所述 VIB 族金属组分的前驱体选自氧化钼、钼酸盐、仲钼酸盐、磷钼酸盐、氧化钨和钨酸盐中的至少
30 一种，更优选选自氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵、磷钼酸、偏钨酸铵、磷钨酸和仲钨酸铵中的至少一种。

在优选的实施方式中，所述 VIII 族金属组分的前驱体为含有 Co

和/或 Ni 的前驱体；优选情况下，所述 VIII 族金属组分的前驱体选自硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴以及镍的硝酸盐、氯化物、甲酸盐、乙酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、磷化物、硫化物、铝酸盐、氧化物中的至少一种。更优选
5 选自硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴以及镍的草酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐和氧化物中的至少一种，进一步优选选自硝酸钴、碱式碳酸钴、硝酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍、氯化镍和碳酸镍中的至少一种。

在本申请方法的第二类优选实施方式中，对所述拟薄水铝石与加
10 氢活性金属组分的前驱体的混合方法没有特别的要求，可以是本领域中惯常采用的任何方法，例如可以为混捏法、干混法、浸渍法。

在一种优选实施方式中，所述将拟薄水铝石与加氢活性金属组分的前驱体混合包括将至少一种 VIB 族金属组分的前驱体和至少一种 VIII 族金属组分的前驱体与拟薄水铝石混合均匀后，进行混捏。

15 在另一种优选实施方式中，所述将拟薄水铝石与加氢活性金属组分的前驱体混合包括将含有至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物的溶液与所述含磷拟薄水铝石混捏，其中所述 VIB 族金属化合物和 VIII 族金属化合物各自独立地选自它们的可溶性化合物中的至少一种（包括在助溶剂存在下可溶于水的相应金属化合物），
20 所述可溶性化合物的具体例子在上文已有记载，在此不再赘述。

在本申请方法的第二类优选实施方式中，对所述干燥的条件没有特别的要求，优选地，所述干燥的条件可以包括：干燥温度为 50-350℃，干燥时间为 1-12 小时，优选干燥温度为 80-250℃，干燥时间为 2-8 小时；所述干燥的方式也没有特别的要求，可以为烘干、鼓风干燥、
25 喷雾干燥和闪蒸干燥中的至少一种；所述干燥的气氛也没有特别的要求，可以是空气、氧气和氮气的至少一种，优选为空气。

根据本申请，在催化剂制备过程中，如在所述 VIB 族金属化合物和 VIII 族金属化合物的可溶性化合物制备过程中，还可以引入有机添加物。本申请对所述有机添加物的引入方式没有特别限制，所述有机
30 添加物可以以任意方式引入，例如可以和所述 VIII 族金属一起引入，也可以和所述 VIB 族金属元素一起引入，还可以在引入所述 VIII 族和/或 VIB 族金属元素之后引入，也可以在引入所述 VIII 族和/或 VIB 族

元素之前引入。本申请对所述有机添加物的种类没有特别限制，所述有机添加物选自含氧和/或含氮的有机物中的至少一种，所述含氧有机物选自有机醇和/或有机酸，所述含氮有机物选自有机胺和有机胺盐中的至少一种；具体地，所述含氧有机物选自乙二醇、丙三醇、聚乙二醇（分子量为 200-1500）、二乙二醇、丁二醇、乙酸、马来酸、草酸、氨基三乙酸、1, 2-环己烷二胺四乙酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸中的至少一种，优选乙二醇、丙三醇、聚乙二醇和柠檬酸中的至少一种；所述含氮有机物选自乙二胺、二亚乙基三胺、环己二胺四乙酸、氨基乙酸、次氨基三乙酸、EDTA 及其胺盐中的至少一种，优选 EDTA 和/或次氨基三乙酸。

在本申请的加氢催化剂制备方法中，当通过浸渍将加氢活性金属组分负载到含磷拟薄水铝石或者含磷拟薄水铝石成型物上时，本申请对所述浸渍的方法和浸渍时间没有特别的限制，所述浸渍的方法，根据浸渍液用量不同可以为过量液浸渍、孔饱和法浸渍和多次浸渍法等，根据浸渍实现的方式不同可以为浸泡法、喷淋浸渍等；所述浸渍时间优选为 0.5-3 小时。通过对所述浸渍液的浓度、用量或载体用量的调节和控制，可以制备出具有特定含量的加氢活性金属组分的加氢催化剂，这是本领域技术人员所公知的。

在本申请的加氢催化剂制备方法中，对含磷拟薄水铝石或含磷拟薄水铝石与加氢活性金属组分的混合物的成型方法没有特别的要求，可以按照本领域惯常采用的方法进行，如滚球法、压片法和挤条法成型。在成型过程中，例如在挤条成型过程中，为了保证成型的顺利进行，可以加入水、助挤剂和/或胶溶剂，并任选加入扩孔剂，然后挤出成型。所述助挤剂、胶溶剂和扩孔剂的种类和用量为本领域技术人员公知，例如，常见的助挤剂可以选自田菁粉、甲基纤维素、淀粉、聚乙烯醇和聚乙醇中的至少一种，所述胶溶剂可以为有机酸和/或有机酸，所述扩孔剂可以为淀粉、合成纤维素、聚合醇和表面活性剂中的至少一种。其中，所述合成纤维素优选为羟甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素和羟基纤维脂肪醇聚乙醚中的至少一种，所述聚合醇优选为聚乙二醇、聚丙醇和聚乙烯醇中的至少一种。所述表面活性剂优选为脂肪醇聚乙醚、脂肪醇酰胺及其衍生物、分子量为 200-10000 的丙烯醇共聚物和顺丁烯酸共聚物中的至少一种。所述成型后的形状可以

为三叶草形、蝶形、圆柱形、中空圆柱形、四叶形、五叶形或球形等。

在一特别优选的实施方式中，本申请的加氢催化剂的制备方法包括如下步骤：

- i) 将包含含磷化合物和晶粒生长调节剂的无机含铝化合物溶液与
5 碱溶液或酸溶液并流或者间歇式加入到反应容器中进行沉淀反应，得到含磷水合氧化铝浆液；或者，在去离子水中加入含磷化合物和晶粒生长调节剂与烷氧基铝进行水解反应，得到含磷水合氧化铝浆液，并通过调节酸溶液或者碱溶液的用量，使得沉淀反应或者水解反应在 pH 为 4-7，优选 4-6.5 条件下进行；向所得的含磷水合氧化铝浆液中加入
10 碱性溶液调节 pH 为 7-10.5 后，于 50-95℃老化 0.5-8 小时，然后进行过滤、洗涤、干燥，得到含磷拟薄水铝石；
- ii) 用含有至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物的浸渍液浸渍步骤 i) 所得的含磷拟薄水铝石，再进行挤条成型，然后于 50-350℃下干燥 1-12 小时；以及
- 15 iii) 将步骤 ii) 得到的固体产物于 560-800℃下焙烧 1-10 小时，得到加氢催化剂。

在另一特别优选的实施方式中，本申请的加氢催化剂的制备方法包括如下步骤：

- i) 将包含含磷化合物和晶粒生长调节剂的无机含铝化合物溶液与
20 碱溶液或酸溶液并流或者间歇式加入到反应容器中进行沉淀反应，得到含磷水合氧化铝浆液；或者，在去离子水中加入含磷化合物和晶粒生长调节剂与烷氧基铝进行水解反应，得到含磷水合氧化铝浆液，并通过调节酸溶液或者碱溶液的用量，使得沉淀反应或者水解反应在 pH 为 4-7，优选 4-6.5 条件下进行；向所得的含磷水合氧化铝浆液中加入
25 碱性溶液调节 pH 为 7-10.5 后，于 50-95℃老化 0.5-8 小时，然后进行过滤、洗涤、干燥，得到含磷拟薄水铝石；
- ii) 将至少一种 VIB 族金属组分的前驱体和至少一种 VIII 族金属组分的前驱体与步骤 i) 所得的含磷拟薄水铝石混捏，再进行挤条成型，然后于 50-350℃下干燥 1-12 小时；以及
- 30 iii) 将步骤 ii) 得到的固体产物于 560-800℃下焙烧 1-10 小时，得到加氢催化剂。

在第五方面，提供了根据本申请的加氢催化剂或者通过本申请的

制备方法得到的加氢催化剂在烃油加氢反应中的应用。

根据本申请，加氢催化剂在使用之前，可以按照本领域中的常规方法进行预硫化，以使其上负载的活性金属组分转化为金属硫化物组分；预硫化方法可以为：将加氢催化剂在氢气存在下，于 140-400℃ 条件下用硫、硫化氢或含硫原料进行预硫化。这种预硫化可在器外进行，也可在器内原位硫化。

本申请对所述加氢反应的条件没有特别的限制，可以采用本领域中常用的反应条件。优选地，所述反应条件可以包括：反应温度为 200-420℃，进一步优选为 220-400℃，压力为 2-18MPa，进一步优选为 2-16MPa，液时体积空速 0.1-10 h⁻¹、进一步优选为 0.15-6 h⁻¹，氢油体积比为 50-5000、进一步优选为 50-4000。

本申请对所述加氢反应的反应装置没有特别的限制，可以为任何足以使原料油在加氢处理反应条件下与加氢催化剂进行接触反应的反应器，例如固定床反应器、浆态床反应器、移动床反应器或沸腾床反应器。

本申请对所述烃油没有特别的限制，可以直接将本申请的加氢催化剂用于加工各类烃油原料，以对其进行加氢改质或加氢裂化。所述烃油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，例如可以为选自原油、馏分油、溶剂精制油、蜡膏、蜡下油、费托合成油、煤液化油、轻脱沥青油和重脱沥青油中的至少一种；特别适合用于汽油、柴油、蜡油、润滑油、煤油、石脑油、常压渣油、减压渣油、石油蜡和费托合成油中至少一种的加氢处理。

实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本申请，但本申请并不限于这些实施例。

在本申请的上下文中，包括在以下的实施例和对比例中：

含磷拟薄水铝石的晶体结构（即 XRD 图谱）在 SIMENS D5005 型 X 光衍射仪上测定，CuKα 辐射，44 千伏，40 毫安，扫描速度为 2°/分钟。根据 Scherrer 公式： $D = K\lambda / (B \cos\theta)$ （D 为晶粒尺寸，K 为 Scherrer 常数（取 0.89），λ 是靶型材料的衍射波长为 0.15406 nm，B 为校正过的衍射峰的半峰宽，2θ 为衍射峰的位置）分别以 2θ 为 10-15° 峰的参数

计算出(020)峰所代表的晶面的晶粒尺寸 $D(020)$ 、以 2θ 为 $34-43^\circ$ 峰的参数计算出(031)峰所代表的晶面的晶粒尺寸 $D(031)$ ，并计算出 $h=D(031)/D(020)$ 。

含磷氧化铝的 IR 谱图通过美国 Nicolet 公司 Nicolet 870 型傅里叶
5 红外光谱仪测定得到。具体包括：将样品压成自支撑片，置于红外池中，在真空条件下 450°C 处理样品 3h，测定样品的红外光谱。根据谱图上 3670cm^{-1} 处峰高、 3580cm^{-1} 处峰高、 3770cm^{-1} 处峰高、 3720cm^{-1} 处峰高的值计算 $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值。

加氢催化剂的 H_2 -TPR（氢气程序升温还原）实验在美国
10 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 多功能吸附仪上测定。实验步骤如下：将 0.20g 40-60 目的催化剂装填在 U 形石英管中，在 50mL/min 氩气中以 2°C/min 的速率升温到 50°C ，预处理样品 10min，再切换成含 H_2 体积分数为 10% 的 Ar 载气，气体流量为 50mL/min 。待基线稳定后开始以 10°C/min 的速率升温到 1000°C ，载气经过反应器后进入冷阱，
15 将还原过程中生成的水冷凝，同时以热导池检测器检测信号，得到样品的 TPR 谱图。

加氢催化剂的组成由 X 射线荧光光谱法（即 XRF）测定，具体方法参见 RIPP133-90 方法，《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年 9 月第一版，第 376-379 页，ISBN:
20 7-03-001894-X，其内容经此引用全文并入本文。

以下实施例 1 中，所涉及原料除非另有说明外，均为市售品，其中田菁粉购自江苏丰县润舜贸易有限公司。

实施例 I-1

25 该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 5000 毫升浓度为 60 克氧化铝/升且包含核糖醇 6.0 克、85 重量%浓磷酸 8.0mL 的硫酸铝溶液和浓度为 6 重量%的氨水溶液进行沉淀反应，反应温度为 50°C ，反应时间为 30 分钟，控制氨水溶液的流量使反应体系的 pH 为 5.0，沉淀反应结束后，
30 在浆液中加入适量氨水使浆液的 pH 值为 8.7，浆液于 70°C 下老化 120 分钟后过滤，滤饼用去离子水打浆洗涤 2 次，滤饼经 120°C 干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-I-1，采用 XRD 表征，PA-I-1 具有拟薄水铝石

结构。

经 XRD 表征计算得到 PA-I-1 的 h 值列于表 I-1 中。PA-I-1 的相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 5 的值列于表 I-1 中。

取 1000 克所述 PA-I-1 和 30 克田菁粉（江苏丰县润舜贸易有限公司生产）混合均匀，之后加入 920 毫升含 28g 硝酸的水溶液进行混合，然后在柱塞式挤条机上挤成外径为 1.7mm 的蝶形湿条，将蝶形湿条于 120℃ 下干燥 4 小时，得到成型物 Z-I-1。

10 取 130 克成型物 Z-I-1，用 110 毫升由钼酸铵、硝酸镍和柠檬酸组成的混合水溶液（该混合水溶液中含 MoO_3 434 克/升，NiO 78 克/升，柠檬酸 160 克/升）浸渍该成型物 Z-I-1 2 小时，110℃ 烘干 4 小时，650℃ 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-I-1。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量 15 如表 I-2 所示。

对比例 I-1

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 DZ-I-1 和加氢催化剂 DC-I-1，并进行相应测试，不同的是：焙烧条件为 420℃ 焙烧 3 小时。

20

对比例 I-2

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 DZ-I-2 和加氢催化剂 DC-I-2，并进行相应测试，不同的是：焙烧条件为 820℃ 焙烧 3 小时。

25 实施例 I-2

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 Z-I-2 和加氢催化剂 C-I-2，不同的是：所用硫酸铝溶液中只添加浓度 85 重量%的磷酸 8.0mL，而不含核糖醇，得到水合氧化铝 PA-I-2。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-2 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-2 的 h 30 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

实施例 I-3

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 Z-I-3 和加氢催化剂 C-I-3, 不同的是: 直接控制氨水溶液的流量使反应体系的 pH 为 8.7, 沉淀反应结束后, 不需要在浆液中加入氨水调节 pH 值, 得到水合氧化铝 PA-I-3。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征, PA-I-3 具有拟薄水铝石结构, 经 XRD 表征计算得到 PA-I-3 的 h 值列于表 I-1 中, 相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定, $(I_{3670}+I_{3580}) / (I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

对比例 I-3

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 DZ-I-3 和加氢催化剂 DC-I-3, 不同的是: 所用硫酸铝溶液中只添加核糖醇 6.0 克, 而不含浓磷酸, 得到水合氧化铝 CPA-I-3, 且控制焙烧条件为 420℃ 焙烧 3 小时。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征, CPA-I-3 具有拟薄水铝石结构, 经 XRD 表征计算得到 CPA-I-3 的 h 值列于表 I-1 中, 相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对氧化铝表面的羟基进行测定, $(I_{3670}+I_{3580}) / (I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

实施例 I-4

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 4000 毫升浓度为 45 克氧化铝/升且包含 85 重量%浓磷酸 22.1mL、山梨糖醇 4.52 克/升的三氯化铝溶液和 1000 毫升含 210 克氧化铝/升、苛性系数为 1.58 的偏铝酸钠溶液进行沉淀反应, 反应温度为 80℃、调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 4.0, 反应停留时间 15 分钟; 在所得浆液中加入浓度为 5 重量%的稀氨水调节浆液 pH 至 9.0, 并升温至 85℃, 老化 3 小时, 然后用真空过滤机进行过滤, 待过滤完后, 在滤饼上补充加入 20 升去离子水(温度 85℃)冲洗滤饼约 30 分钟。将洗涤合格的滤饼加入到 3.0 升去离子水中搅拌成浆液, 浆液用泵送入喷雾干燥器进行干燥, 控制喷雾干燥器出口温度在 100-110℃ 范围, 物料干燥时间约 2 分钟, 干燥后得到水合

氧化铝 PA-I-4。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征, PA-I-4 具有拟薄水铝石结构, 经 XRD 表征计算得到 PA-I-4 的 h 值列于表 I-1 中, 相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定, $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 5 的值列于表 I-1 中。

按照实施例 I-1 的方法制备成型物 Z-I-4, 不同的是, 采用所述 PA-I-4 代替 PA-I-1。

取 130 克成型物 Z-I-4, 用 110 毫升由钼酸铵、硝酸钴及氨水组成的混合水溶液 (该混合水溶液中含 MoO_3 201 克/升, CoO 40 克/升, 氨水 50 克/升) 浸渍该成型物 Z-I-4 1 小时, 然后于 120℃ 烘干 3 小时, 10 再于 650℃ 焙烧 5 小时, 得到加氢催化剂 C-I-4。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量如表 I-2 所示。

15 实施例 I-5

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 3000 毫升浓度为 60 克氧化铝/升、葡萄糖酸含量为 4.5 克/升且包含 85 重量%浓磷酸 3.5mL 的硫酸铝溶液和 1000 毫升含 200 克氧化铝/升、苛性系数为 1.58 的偏铝酸钠溶液进 20 行沉淀反应, 反应温度为 55℃、调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 6.5, 反应停留 15 分钟, 然后在所得浆液中加入浓度为 100 克/升的碳酸钠溶液, 调节浆液 pH 至 9.5, 并升温至 75℃, 老化 5 小时, 然后用真空过滤机进行过滤, 待过滤完后, 在滤饼上补充加入 20 升去离子水(温度 85℃)冲洗滤饼约 30 分钟。滤饼经 120℃ 干燥 24 小时, 得到 25 水合氧化铝 PA-I-5。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征, PA-I-5 具有拟薄水铝石结构, 经 XRD 表征计算得到 PA-I-5 的 h 值列于表 I-1 中, 相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃ 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定, $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

30 称取 1 千克载体 PA-I-5 和 30 克田菁粉(江苏丰县润舜贸易有限公司生产)以及 30g 羟丙基甲基纤维素混合均匀, 再加入 1.2 升体积浓度为 1% 的硝酸水溶液混合均匀, 然后在双螺杆挤条机上继续混捏为可塑

体后，挤成 $\phi 1.1$ 毫米的蝶形湿条，蝶形湿条经 110°C 干燥 2 小时后，得到成型物 Z-I-5。

取 130 克成型物 Z-I-5，用 220 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍和磷酸组成的混合水溶液（该混合水溶液中含 MoO_3 230 克/升、 NiO 54 克/升，磷酸 50 克/升）浸渍该成型物 Z-I-5 2 小时， 120°C 烘干 3 小时， 700°C 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-I-5。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量如表 I-2 所示。

10 实施例 I-6

按照实施例 I-5 的方法制备成型物 Z-I-6 和加氢催化剂 C-I-6，不同的是：沉淀反应过程中，调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 7，得到水合氧化铝 PA-I-6。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-6 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-6 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600°C 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

采用实施例 I-1 的方法，取 1000 克 PA-I-6 制备成型物 Z-I-6。采用成型物 Z-I-6 制备加氢催化剂 C-I-6 的过程为：取 130 克成型物 Z-I-6，用 220 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍和磷酸组成的混合水溶液（该混合水溶液中含 MoO_3 230 克/升、 NiO 54 克/升，磷酸 50 克/升）浸渍该成型物 Z-I-6 3 小时， 120°C 烘干 3 小时， 700°C 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-I-6。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量如表 I-2 所示。

25

实施例 I-7

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在带搅拌和回流冷凝管的 2 升三口烧瓶中，加入异丙醇-水的共沸物（含水量为 15 重量%）1000 克，加入 85% 浓磷酸 4.6mL、核糖酸 15g，加入氨水调整 pH 为 5.1，然后加热至 60°C ，将 500 克熔化的异丙醇铝通过分液漏斗缓慢滴加入烧瓶中，反应 2 小时后，加入氨水调节 pH 至 8.5，回流反应 20 小时后，蒸出一半的异丙醇，随后在 80°C 老化 6 小

时，在老化的同时蒸出剩余的异丙醇，老化后的水合氧化铝过滤后，经 120℃干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-I-7。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-7 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-7 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

采用实施例 I-1 的方法，取 1000 克 PA-I-7 制备成型物 Z-I-7。

取 130 克成型物 Z-I-7，用 110 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍和磷酸组成的混合水溶液（该混合水溶液中含 MoO_3 183 克/升，NiO 44 克/升，磷酸 60 克/升）浸渍该成型物 Z-I-7 3 小时，120℃烘干 3 小时，730℃焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-I-7。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量如表 I-2 所示。

15 对比例 I-4

按照实施例 I-7 的方法制备成型物 DZ-I-4 和加氢催化剂 DC-I-4，并进行相应测试，不同的是：焙烧条件为 820℃焙烧 3 小时。

实施例 I-8

20 按照实施例 I-7 的方法制备成型物 Z-I-8 和加氢催化剂 C-I-8，不同的是：不向三口烧瓶中加入核糖酸，得到水合氧化铝 PA-I-8。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-8 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-8 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600℃焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

实施例 I-9

按照实施例 I-7 的方法制备成型物 Z-I-9 和加氢催化剂 C-I-9，不同的是：在加入相同量的核糖酸后，接着加入氨水调节 pH 至 8.5，加热至 60℃，然后再将 500 克熔化的异丙醇铝通过分液漏斗缓慢滴加入烧瓶中，得到水合氧化铝 PA-I-9。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-9 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-9 的 h 值列于

表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600°C 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

5 对比例 I-5

按照实施例 I-7 的方法制备成型物 DZ-I-5 和加氢催化剂 DC-I-5，不同的是：不向三口烧瓶中加入浓磷酸，得到水合氧化铝 CPA-I-5，且焙烧条件为 430°C 焙烧 3 小时。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，CPA-I-5 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 CPA-I-5 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度同样列于表 I-1。经 600°C 焙烧 4 小时后用红外光谱对氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

实施例 I-10

15 该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在带搅拌和回流冷凝管的 2 升三口烧瓶中，加入异丙醇-水的共沸物(含水量为 15 重量%)1000 克，加入 85%浓磷酸 7.0mL，核糖酸 12g，加入氨水调整 pH 至 6.2，加热至 60°C ，将 500 克熔化的异丙醇铝通过分液漏斗缓慢滴加入烧瓶中，反应 5 小时后，加入氨水调节 pH 至 8.5，回流反应 20 小时后，蒸出一半的异丙醇，随后在 80°C 老化 6 小时，在老化的同时蒸出剩余的异丙醇，老化后的水合氧化铝过滤后，经 120°C 干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-I-10。按照实施例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-10 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-I-10 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 I-1。经 600°C 焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})/(I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

采用实施例 I-1 的方法，取 1000 克 PA-I-10 制备成型物 Z-I-10。

取 130 克成型物 Z-I-10，用 110 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍及磷酸组成的混合水溶液(该混合水溶液中含 MoO_3 249 克/升，NiO 59 克/升，磷酸 70 克/升)浸渍该成型物 Z-I-10 4 小时， 120°C 烘干 3 小时， 730°C 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-I-10。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 、加氢活性金属组分的分布因子 σ 以及其金属氧化物的含量

如表 I-2 所示。

实施例 I-11

按照实施例 I-10 的方法制备成型物 Z-I-11 和加氢催化剂 C-I-11，
5 并进行相应测试，不同的是：焙烧条件为 630℃焙烧 3 小时。

实施例 I-12

按照实施例 I-10 的方法制备成型物 Z-I-12 和加氢催化剂 C-I-12，
并进行相应测试，不同的是：焙烧条件为 780℃焙烧 3 小时。

10

实施例 I-13

按照实施例 I-10 的方法制备成型物 Z-I-13 和加氢催化剂 C-I-13，
不同的是：按《重油加氢催化剂载体材料的研究》中的典型方法制备
含磷拟薄水铝石，其中用 85%的浓磷酸 8.8mL 和浓度为 $57\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸
15 铝溶液 3000mL，与浓度为 $64\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的偏铝酸钠溶液 2500mL 进行沉淀
反应，中和 pH 为 8.0，反应时间为 70min，然后进行老化，老化温度
为 90℃，老化 pH 为 8.5，老化后过滤，滤饼用去离子水打浆洗涤 2 次，
滤饼经 120℃干燥 24 小时制备得到含磷拟薄水铝石 PA-I-13。按照实施
例 I-1 的方法采用 XRD 表征，PA-I-13 具有拟薄水铝石结构，经 XRD
20 表征计算得到 PA-I-13 的 h 值列于表 I-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含
量同样列于表 I-1。经 600℃焙烧 4 小时后用红外光谱对含磷氧化铝表
面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580}) / (I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

对比例 I-6

25 将干胶粉 CPA-I-6（长岭催化剂公司生产，主要成分为氧化铝）经
600℃焙烧 4 小时后用红外光谱对其表面的羟基进行测定， $(I_{3670}+I_{3580})$
 $/ (I_{3770}+I_{3720})$ 的值列于表 I-1 中。

取 300 克干胶粉 CPA-I-6 与 10 克田菁粉（河南兰考田菁胶厂生产）
混合均匀，得到混合物，室温下将该混合物与含硝酸 7 克的水溶液 360
30 毫升混合，然后在双螺杆挤条机上继续混捏为可塑体后，挤成 $\phi 1.4$ 毫
米的蝶形湿条，蝶形湿条经 120℃干燥 4 小时后于 600℃焙烧 4 小时，
得到载体 DZ-I-6。用 110 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍和磷酸组成的混

合水溶液(该混合水溶液中含 MoO_3 249 克/升、 NiO 59 克/升, 磷酸 78 克/升)浸渍所述 100g 载体 DZ-I-6, 然后于 120°C 烘干 4 小时, 再于 400°C 焙烧 3 小时, 得到加氢催化剂 DC-I-6。

5 表 I-1 各实施例和对比例涉及的拟薄水铝石的性质

实施例编号	样品名称	D(020), nm	D(031), nm	相对结晶度, %	h 值	P_2O_5 含量, 重量%	m
实施例 I-1	PA-I-1	2.4	5.7	65	2.37	3	2.07
对比例 I-1	CPA-I-1	2.4	5.7	65	2.37	3	2.07
对比例 I-2	CPA-I-2	2.4	5.7	65	2.37	3	2.07
实施例 I-2	PA-I-2	3.3	5.1	69	1.55	3	1.66
实施例 I-3	PA-I-3	3.4	4.2	71	1.24	3	1.37
对比例 I-3	CPA-I-3	3.5	5.5	75	1.57	0	1.10
实施例 I-4	PA-I-4	2.2	5.6	67	2.55	6	2.43
实施例 I-5	PA-I-5	2.3	6.6	66	2.87	1	2.64
实施例 I-6	PA-I-6	2.2	5.0	65	2.27	1	2.12
实施例 I-7	PA-I-7	2.2	4.3	69	1.95	2	2.22
对比例 I-4	CPA-I-4	2.2	4.3	69	1.95	2	2.22
实施例 I-8	PA-I-8	2.6	4.1	70	1.58	2	1.56
实施例 I-9	PA-I-9	3.5	3.6	73	1.03	2	1.18
对比例 I-5	CPA-I-5	3.2	3.8	75	1.19	0	1.65
实施例 I-10	PA-I-10	3.4	6.4	77	1.88	3	2.13
实施例 I-11	PA-I-11	3.4	6.4	77	1.88	3	2.13
实施例 I-12	PA-I-12	3.4	6.4	77	1.88	3	2.13
实施例 I-13	PA-I-13	3.3	4.5	71	1.36	3	1.78
对比例 I-6	CPA-I-6	2.5	3.0	80	1.19	0	1.25

注: m 表示 $(I_{3670}+I_{3580}) / (I_{3770}+I_{3720})$ 的值

表I-2 各实施例和对比例所得的加氢催化剂的性质

实施例 I- 编号	催化剂 编号	VIB 族金属组 分的分布因子	VIII 族金属组 分的分布因子	S(P _{低温峰} /P _{高温峰})	金属氧化物含量, 重量%			
		$\sigma_{\text{VIB}}(\text{R})$	$\sigma_{\text{VIII}}(\text{R})$		WO ₃	MoO ₃	NiO	CoO
实施例 I-1	C-I-1	1	1.01	1.18	/	28	5	/
对比例 I-1	DC-I-1	1.02	0.98	2.51	/	28	5	/
对比例 I-2	DC-I-2	1.03	1	0.36	/	28	5	/
实施例 I-2	C-I-2	1.5	1.16	1.13	/	28	5	/
实施例 I-3	C-I-3	1.4	1.19	1.10	/	28	5	/
对比例 I-3	DC-I-3	3.9	1.23	2.67	/	28	5	/
实施例 I-4	C-I-4	1.05	0.99	1.16	/	12.5	/	2.5
实施例 I-5	C-I-5	1	1	1.14	/	22	5.4	/
实施例 I-6	C-I-6	1.03	1.02	1.09	/	22	5.4	/
实施例 I-7	C-I-7	1.05	1.02	1.05	/	14.5	3.5	/
对比例 I-4	DC-I-4	1.04	0.98	2.42	/	14.5	3.5	/
实施例 I-8	C-I-8	1.6	1.15	1.35	/	14.5	3.5	/
实施例 I-9	C-I-9	1.4	1.16	1.25	/	14.5	3.5	/
对比例 I-5	DC-I-5	3.6	1.25	2.41	/	14.5	3.5	/
实施例 I-10	C-I-10	0.99	0.98	1.02	/	18	4.3	/
实施例 I-11	C-I-11	1.03	0.99	1.12	/	18	4.3	/
实施例 I-12	C-I-12	1.03	0.99	1.01	/	18	4.3	/
实施例 I-13	C-I-13	2.6	1.17	1.21	/	18	4.3	/
对比例 I-6	DC-I-6	1.01	0.99	2.38	/	18	4.3	/

从表I-1的结果可以看出, 采用本申请方法制备的含磷拟薄水铝石具有 $1.7 \leq h \leq 3$ 的特征, 优选 $2.2 \leq h \leq 2.8$, 而采用非本申请方法制备的各种
5 拟薄水铝石的 h 值均小于 1.7。采用本申请方法制备的含磷拟薄水铝石经 600 °C 焙烧后得到含磷氧化铝的 IR 表征谱图中, 羟基具有特征 $(I_{3670} + I_{3580}) / (I_{3770} + I_{3720})$ 为 1.9-2.8, 优选 2-2.7, 而采用非本申请方法制备的拟薄水铝石, 经 600 °C 焙烧后得到氧化铝的 IR 表征谱图中, 羟基特征 $(I_{3670} + I_{3580}) / (I_{3770} + I_{3720}) < 1.8$ 。

从表I-2的结果可以看出，根据本申请的加氢催化剂具有特殊的结构，具体表现为H₂-TPR谱图测量值S在0.5-2.0、优选0.8-1.8的范围内，而对比比例的催化剂的S值一般在该范围之外。

5 测试例 I-1

本测试例用于说明本申请加氢催化剂的加氢活性和反应稳定性。

分别将上述 100mL 实施例 I-1 至 I-13 以及对比例 I-1 至 I-6 对应制得的加氢催化剂破碎成直径 2-3 毫米的颗粒后进行预硫化，预硫化条件包括：硫化油采用 5w%二甲基二硫醚/荆门常一线煤油，硫化油的液时
10 体积空速 1.2h⁻¹，氢分压 14.0MPa，氢油体积比 400，在 360℃ 恒温硫化 3 小时；然后在 100 毫升小型固定床反应器（催化剂装量为 100 毫升）中进行评价。原料为石家庄炼化常减压装置的劣质常渣（作为重油原料，硫元素含量为 2.39 重量%、氮元素含量为 0.33 重量%、残炭值为 11.5 重量%、镍含量为 23μg/g、钒含量为 41.6μg/g），在反应温
15 度 380℃、氢分压 14 MPa、液时体积空速为 0.6 h⁻¹、氢油体积比为 600 的条件下进行加氢活性性能测试。具体地，测试反应 150h 和 1500h 后产品的脱（Ni+V）率、脱硫率、脱残炭率和脱氮率，结果如表 I-3 所示。

其中，所述脱（Ni+V）率、脱硫率、脱残炭率和脱氮率的计算方法类似，本申请以脱（Ni+V）率为例示例性说明它们的计算方法：
20

脱（Ni+V）率=（原料中（Ni+V）含量-加氢后产品中（Ni+V）含量）/原料中（Ni+V）含量。

油样中镍和钒的含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定（所用仪器为美国 PE 公司 PE-5300 型等离子体光谱仪，具体方法
25 见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，第 349-351 页，RIPP124-90 方法）；油样中硫含量使用 X 射线荧光光谱法测定（具体方法见 GB/T17040-2008）；油样中残炭含量使用微量法测定（具体方法见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，第 420 页，RIPP149-90 方法）；油样中氮含量采用用于石油和石油产品中氮含量测定的舟进样化学发
30 光法（具体方法见 NB/SH/T0704-2010）。

表 I-3 测试例 I-1 的测试结果

实施例 编号	催化剂 编号	脱 (Ni+V) 率 /%		脱硫率 /%		脱残炭率 /%		脱氮率 /%	
运转时间		150h	1500h	150h	1500h	150h	1500h	150h	1500h
实施例 I-1	C-I-1	79	75	86	86	54	50	40	36
对比例 I-1	DC-I-1	77	50	84	39	52	23	36	21
对比例 I-2	DC-I-2	59	49	42	31	33	23	15	10
实施例 I-2	C-I-2	78	74	84	80	50	46	36	32
实施例 I-3	C-I-3	77	73	82	78	51	47	35	31
对比例 I-3	DC-I-3	64	54	38	28	31	21	19	11
实施例 I-4	C-I-4	80	76	85	81	53	49	39	35
实施例 I-5	C-I-5	80	78	86	86	55	51	39	35
实施例 I-6	C-I-6	79	75	86	85	54	51	40	36
实施例 I-7	C-I-7	81	77	85	81	55	51	38	42
对比例 I-4	DC-I-4	78	49	81	41	49	26	34	13
实施例 I-8	C-I-8	76	72	82	78	48	45	35	31
实施例 I-9	C-I-9	77	73	80	76	50	47	34	30
对比例 I-5	DC-I-5	60	50	36	30	29	19	14	13
实施例 I-10	C-I-10	81	77	86	82	55	51	42	38
实施例 I-11	C-I-11	79	75	84	84	53	48	40	36
实施例 I-12	C-I-12	78	74	84	82	52	49	39	35
实施例 I-13	C-I-13	78	74	82	79	51	47	37	35
对比例 I-6	DC-I-6	76	55	79	45	48	26	34	23

从表 I-3 的结果可以看出,本申请的加氢催化剂在其它条件相同的情况下具有更好的杂原子脱除效果,从而反映出更好的加氢活性;而且通过表 I-3 中反应 150h、1500h 后测得的数据可知,本申请的加氢催化剂在其它条件相同的情况下具有更好的反应稳定性。

测试例I-2

本申请以实施例I-1、实施例I-5、对比例I-1至I-2和对比例I-6为例示

例性说明本申请加氢催化剂的脱硫、脱氮活性。

分别将催化剂破碎成2-4毫米颗粒，在30毫升加氢装置上先进行预硫化，预硫化条件包括：硫化油采用5w%二硫化碳/环己烷，氢分压6 MPa、液时体积空速为0.8 h⁻¹，氢油体积比为800，在360℃恒温硫化3 小时；然后评价催化剂，所用原料油为硫含量5800μg/g，氮含量798μg/g 的齐鲁催柴。评价条件为：反应温度350℃、氢分压6 MPa、液时体 积空速为2 h⁻¹，氢油体积比为300。测试反应100h和1000h加氢脱硫、脱氮 活性测试结果如表I-4所示。

其中，催化剂的加氢脱硫活性按照1.65级反应计算，加氢脱氮活性 按照1级反应计算，计算公式分别如下：

$$\text{加氢脱硫活性} = \text{体积空速} \times \left(\frac{1}{\text{产品中硫含量}^{0.65} - \text{原料中硫含量}^{0.65}} \right)$$

$$\text{加氢脱氮活性} = \text{Ln} \left[\frac{\text{原料中氮含量}}{\text{产品中氮含量}} \right]$$

表I-4 测试例I-2的测试结果

实施例编号	催化剂编号	加氢脱硫活性，%		加氢脱氮活性，%	
		100h	1000h	100h	1000h
实施例I-1	C-I-1	159	150	138	129
实施例I-5	C-I-5	158	149	129	120
对比例I-1	DC-I-1	150	110	126	107
对比例I-2	DC-I-2	86	76	80	72
对比例I-6	DC-I-6	100	93	100	93

由表 I-4 的数据可以看出，与对比例的催化剂相比，本申请的加氢 催化剂具有较高的脱硫和脱氮活性，以及活性稳定性。

15

实施例 II-1

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 5000 毫升浓度为 60 克氧化铝/升 且包含核糖醇 6.0 克、85 重量%浓磷酸 8.0mL 的硫酸铝溶液和浓度为 6 重量%的氨水溶液进行沉淀反应，反应温度为 50℃，反应时间为 30 分 钟，控制氨水溶液的流量使反应体系的 pH 为 5.0，沉淀反应结束后，

20

在浆液中加入适量氨水使浆液的 pH 值为 8.7，浆液于 70℃ 下老化 120 分钟后过滤，滤饼用去离子水打浆洗涤 2 次，滤饼经 120℃ 干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-II-1，采用 XRD 表征，PA-II-1 具有拟薄水铝石结构。

- 5 经 XRD 表征计算得到 PA-II-1 的 h 值列于表 II-1 中。PA-II-1 的相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

取 140 克 PA-II-1 和 3g 田菁粉，用 110 毫升含 MoO_3 249 克/升， NiO 59 克/升的钼酸铵和磷酸 60 克/升混合水溶液以及 30 毫升 2wt% 的硝酸溶液混合为 140 毫升后混捏，用挤条机挤条成型，挤出物经 110
10 ℃ 烘干 4 小时，700℃ 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-1。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 以及其金属氧化物的含量如表 II-2 所示。

实施例 II-2

- 15 按照实施例 II-1 的方法制备加氢催化剂，不同的是：所用硫酸铝溶液中只添加浓度 85 重量%的磷酸 8.0mL，而不含核糖醇，得到水合氧化铝 PA-II-2。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-2 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-2 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

20

实施例 II-3

- 按照实施例 II-1 的方法制备加氢催化剂，不同的是：直接控制氨水溶液的流量使反应体系的 pH 为 8.7，沉淀反应结束后，不需要在浆液中加入氨水调节 pH 值，得到水合氧化铝 PA-II-3。按照实施例 II-1
25 的方法采用 XRD 表征，PA-II-3 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-3 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

实施例 II-4

- 30 该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 4000 毫升浓度为 45 克氧化铝/升且包含 85 重量%浓磷酸 22.1mL、山梨糖醇 4.52 克/升的三氯化铝溶液

和 1000 毫升含 210 克氧化铝/升、苛性系数为 1.58 的偏铝酸钠溶液进行沉淀反应，反应温度为 80℃、调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 4.0，反应停留时间 15 分钟；在所得浆液中加入浓度为 5 重量%的稀氨水调节浆液 pH 至 9.0，并升温至 85℃，老化 3 小时，然后用真空过滤机进行过滤，待过滤完后，在滤饼上补充加入 20 升去离子水(温度 85℃)冲洗滤饼约 30 分钟。将洗涤合格的滤饼加入到 3 升去离子水中搅拌成浆液，浆液用泵送入喷雾干燥器进行干燥，控制喷雾干燥器出口温度在 100-110℃范围，物料干燥时间约 2 分钟，干燥后得到水合氧化铝 PA-II-4。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-4 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-4 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

用 110 毫升含 MoO_3 434 克/升，NiO 78 克/升的钼酸铵和柠檬酸 80 克/升混合水溶液与 35 毫升 1.9wt%的硝酸混合，然后再与 140 克 PA-II-4，3 克田菁粉以及 2g 羟丙基甲基纤维素混合均匀一起捏合，并经挤条机挤条成型，挤出物经 110℃烘干 4 小时，680℃焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-4。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 及其金属氧化物的含量如表 II-2 所示。

实施例 II-5

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在一个 2 升的反应罐中并流加入 3000 毫升浓度为 60 克氧化铝/升、葡萄糖酸含量为 4.5 克/升且包含 85 重量%浓磷酸 3.5mL 的硫酸铝溶液和 1000 毫升含 200 克氧化铝/升、苛性系数为 1.58 的偏铝酸钠溶液进行沉淀反应，反应温度为 55℃、调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 6.5，反应停留 15 分钟，然后在所得浆液中加入浓度为 100 克/升的碳酸钠溶液，调节浆液 pH 至 9.5，并升温至 75℃，老化 5 小时，然后用真空过滤机进行过滤，待过滤完后，在滤饼上补充加入 20 升去离子水(温度 85℃)冲洗滤饼约 30 分钟。滤饼经 120℃干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-II-5。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-5 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-5 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

取 114 克 PA-II-5，2.5g 田菁粉，16 克 MoO_3 和 3.8 克 NiO，将四

种干粉料用粉碎机充分混合均匀后，加入 3wt% 的硝酸溶液 115 毫升混捏，用挤条机挤条成型，挤出物经 120℃ 烘干 3 小时，680℃ 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-5。所述加氢催化剂的 H₂-TPR 谱图测量值 S 以及其金属氧化物的含量如表 II-2 所示。

5

对比例 II-1

按照实施例 II-5 的方法制备加氢催化剂，不同的是：采用 300 克长岭催化剂公司生产的干胶粉 CPA-II-1 代替所述 PA-II-5，与 10 克田菁粉混合均匀，得到混合物，将该混合物与含硝酸 7 克的水溶液 340 毫升混合，然后在双螺杆挤条机上继续混捏为可塑体后，挤成 $\phi 1.4$ 毫米的蝶形湿条，蝶形湿条经 120℃ 干燥 4 小时后于 600℃ 焙烧 4 小时，得到载体 DZ-II-1。

采用 110 毫升由氧化钼、碱式碳酸镍和磷酸组成的混合水溶液（该混合水溶液中含 MoO₃ 249 克/升、NiO 59 克/升，磷酸 78 克/升）浸渍所述载体 100g 载体 DZ-II-1，然后于 120℃ 烘干 4 小时，再于 400℃ 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 DC-II-1。

15

实施例 II-6

按照实施例 II-5 的方法，不同的是：沉淀反应过程中，调节反应物流量使得沉淀反应的 pH 值为 7，得到水合氧化铝 PA-II-6。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-6 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-6 的 *h* 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P₂O₅ 的含量同样列于表 II-1。

20

实施例 II-7

按照实施例 II-6 的方法制备加氢催化剂，不同的是：所用硫酸铝溶液中不含葡萄糖酸，得到水合氧化铝 PA-II-7。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-7 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-7 的 *h* 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P₂O₅ 的含量同样列于表 II-1。

25

30

实施例 II-8

按照实施例 II-6 的方法制备加氢催化剂，不同的是：直接控制偏铝酸钠溶液的流量使反应体系的 pH 为 9.5，沉淀反应结束后，不需要在浆液中加入碳酸钠溶液调节 pH 值，得到水合氧化铝 PA-II-8。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-8 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-8 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

实施例 II-9

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在带搅拌和回流冷凝管的 2 升三口烧瓶中，加入异丙醇-水的共沸物（含水量为 15 重量%）1000 克，加入 85% 浓磷酸 4.6mL、核糖酸 15g，加入氨水调整 pH 为 5.1，然后加热至 60℃，将 500 克熔化的异丙醇铝通过分液漏斗缓慢滴加入烧瓶中，反应 2 小时后，加入氨水调节 pH 至 8.5，回流反应 20 小时后，蒸出一半的异丙醇，随后在 80℃ 老化 6 小时，在老化的同时蒸出剩余的异丙醇，老化后的水合氧化铝过滤后，经 120℃ 干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-II-9。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-9 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-9 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

将三氧化钼，碱式碳酸钴和柠檬酸配制成含 MoO_3 201 克/升， CoO 40 克/升和柠檬酸 50 克/升的混合水溶液 110 毫升，然后与 140 克 PA-II-9，2wt% 的硝酸 30 毫升一起捏合并经挤条机挤条成型，挤出物经 110℃ 烘干 4 小时，650℃ 焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-9。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 以及其金属氧化物的含量如表 II-2 所示。

实施例 II-10

该实施例用于说明本申请的加氢催化剂及其制备方法。

在带搅拌和回流冷凝管的 2 升三口烧瓶中，加入异丙醇-水的共沸物（含水量为 15 重量%）1000 克，加入 85% 浓磷酸 7.0mL，核糖酸 12g，加入氨水调整 pH 至 6.2，加热至 60℃，将 500 克熔化的异丙醇铝通过分液漏斗缓慢滴加入烧瓶中，反应 5 小时后，加入氨水调节 pH 至 8.5，

回流反应 20 小时后，蒸出一半的异丙醇，随后在 80℃老化 6 小时，在老化的同时蒸出剩余的异丙醇，老化后的水合氧化铝过滤后，经 120℃干燥 24 小时，得到水合氧化铝 PA-II-10。按照实施例 II-1 的方法采用 XRD 表征，PA-II-10 具有拟薄水铝石结构，经 XRD 表征计算得到 PA-II-10 的 h 值列于表 II-1 中，相对结晶度以及 P_2O_5 的含量同样列于表 II-1。

将偏钨酸铵和硝酸镍配制成含 MoO_3 183 克/升， NiO 44 克/升的混合水溶液 110 毫升，然后与 140 克 PA-II-10，1.9wt%的硝酸 30 毫升，3 克田菁粉以及 2g 羟丙基甲基纤维素混合均匀一起捏合并经挤条机挤条成型，挤出物经 110℃烘干 4 小时，700℃焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-10。所述加氢催化剂的 H_2 -TPR 谱图测量值 S 以及其金属氧化物的含量如表 II-2 所示。

实施例 II-11

按照实施例 II-10 的方法制备加氢催化剂，不同的是，将三氧化钼、碱式碳酸镍、碱式碳酸钴和磷酸配制成含 MoO_3 291 克/升， NiO 74 克/升，和磷酸 50 克/升的混合水溶液 110 毫升，然后与 140 克 PA-II-10，2wt%的硝酸 32 毫升，2g 田菁粉一起捏合并经挤条机挤条成型，挤出物经 120℃烘干 4 小时，700℃焙烧 3 小时，得到加氢催化剂 C-II-11。

实施例 II-12

按照实施例 II-11 的方法制备催化剂，不同的是，所用焙烧温度为 750℃。

实施例 II-13

按照实施例 II-11 的方法制备催化剂，不同的是，所用焙烧温度为 800℃。

实施例 II-14

按照实施例 II-11 的方法制备催化剂，不同的是，所用焙烧温度为 560℃。

表 II-1 各实施例和对比例涉及的拟薄水铝石的性质

实施例编号	样品名称	D(020), nm	D(031), nm	相对结晶度, %	<i>h</i> 值	P ₂ O ₅ 含量, 重量%
实施例 II-1	PA-II-1	2.4	5.7	65	2.37	3
实施例 II-2	PA-II-2	3.3	5.1	69	1.55	3
实施例 II-3	PA-II-3	3.4	4.2	71	1.24	3
实施例 II-4	PA-II-4	2.2	5.6	67	2.55	6
实施例 II-5	PA-II-5	2.3	6.6	66	2.87	1
对比例 II-1	CPA-II-1	2.5	3.0	80	1.19	0
实施例 II-6	PA-II-6	2.2	5.0	65	2.27	1
实施例 II-7	PA-II-7	4.3	4.2	71	0.98	1
实施例 II-8	PA-II-8	3.2	3.1	73	0.97	1
实施例 II-9	PA-II-9	2.2	4.3	69	1.95	2
实施例 II-10	PA-II-10	3.4	6.4	77	1.88	3
实施例 II-11	PA-II-10	3.4	6.4	77	1.88	3
实施例 II-12	PA-II-10	3.4	6.4	77	1.88	3
实施例 II-13	PA-II-10	3.4	6.4	77	1.88	3
实施例 II-14	PA-II-10	3.4	6.4	77	1.88	3

表 II-2 各实施例和对比例所得的加氢催化剂的性质

实施例编号	所用拟薄水铝石编号	催化剂编号	S(P _{低温峰} /P _{高温峰})	金属氧化物含量, 重量%			
				WO ₃	MoO ₃	NiO	CoO
实施例 II-1	PA-II-1	C-II-1	1.04	/	18	4.3	/
实施例 II-2	PA-II-2	C-II-2	1.12	/	18	4.3	/
实施例 II-3	PA-II-3	C-II-3	1.11	/	18	4.3	/
实施例 II-4	PA-II-4	C-II-4	1.10		28	5	/
实施例 II-5	PA-II-5	C-II-5	1.12	/	16	3.8	/
对比例 II-1	CPA-II-1	DC-II-1	2.55	/	18	4.3	/
实施例 II-6	PA-II-6	C-II-6	1.01	/	16	3.8	/
实施例 II-7	PA-II-7	C-II-7	1.15	/	16	3.8	/
实施例 II-8	PA-II-8	C-II-8	1.12	/	16	3.8	/

实施例 II-9	PA-II-9	C-II-9	1.02	/	12.5	/	2.5
实施例 II-10	PA-II-10	C-II-10	0.98		14.5	3.5	/
实施例 II-11	PA-II-10	C-II-11	0.97	/	22	5.6	
实施例 II-12	PA-II-10	C-II-12	1.62	/	22	5.6	
实施例 II-13	PA-II-10	C-II-13	1.09	/	22	5.6	
实施例 II-14	PA-II-10	C-II-14	0.5	/	22	5.6	

从表II-1的结果可以看出，采用本申请方法制备的含磷拟薄水铝石具有 $1.7 \leq h \leq 3$ 的特征，优选 $2.2 \leq h \leq 2.8$ ，而采用非本申请方法制备的拟薄水铝石的 h 值均小于1.7。

5 从表II-2的结果可以看出，根据本申请的加氢催化剂的 H_2 -TPR谱图测量值 S 在0.5-2.0、优选 S 为0.8-1.8的范围内，而对比例的催化剂的 S 值在该范围之外。

测试例 II-1

10 将上述实施例II-1至II-14以及对比例II-1的加氢催化剂破碎成直径2-3毫米的颗粒，先对所述加氢催化剂进行预硫化，预硫化条件包括：硫化油采用含5w%二甲基二硫醚的齐鲁常一线煤油，硫化油的液时空速 $1.2 h^{-1}$ ，氢分压14.0MPa，氢油体积比400，在360℃恒温硫化3小时；然后100毫升小型固定床反应器（催化剂装量为100毫升）中进行
15 评价。

以齐鲁石化常减压装置的劣质常渣为原料（硫元素含量为2.11重量%、氮元素含量为0.78重量%、残炭值为8.3重量%，镍含量为22 $\mu g/g$ ，钒含量为18 $\mu g/g$ ），在100毫升小型固定床反应器上评价催化剂，催化剂装量为100毫升。反应条件为：反应温度380℃、氢分压15 MPa、液
20 时空速为0.6 h^{-1} ，氢油体积比为600。参照测试例I-1，测试反应100h和1000小时后产品的脱（Ni+V）率、脱硫率、脱残炭率和脱氮率，结果如表II-3所示。

表 II-3 测试例 II-1 的测试结果

实施例编号	催化剂 编号	脱 (Ni+V) 率 /%		脱硫率 /%		脱残炭率 /%		脱氮率 /%	
		100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h
实施例 II-1	C-II-1	75	72	85	82	58	55	30	27
实施例 II-2	C-II-2	72	69	82	79	56	53	29	26
实施例 II-3	C-II-3	71	68	83	80	57	54	28	25
实施例 II-4	C-II-4	75	72	85	82	59	56	30	27
实施例 II-5	C-II-5	75	72	84	81	57	54	29	26
对比例 II-1	DC-II-1	72	60	83	70	56	43	28	18
实施例 II-6	C-II-6	74	71	83	80	57	54	28	24
实施例 II-7	C-II-7	72	69	81	78	56	50	28	23
实施例 II-8	C-II-8	71	68	82	79	57	54	27	24
实施例 II-9	C-II-9	78	75	85	82	59	56	28	25
实施例 II-10	C-II-10	74	71	84	81	58	55	29	26
实施例 II-11	C-II-11	74	71	83	80	57	54	29	26
实施例 II-12	C-II-12	73	70	82	79	56	53	28	25
实施例 II-13	C-II-13	69	67	79	75	54	49	27	24
实施例 II-14	C-II-14	70	67	80	76	54	51	28	25

从表 II-3 的结果可以看出，与对比例的加氢催化剂相比，本申请的加氢催化剂具有更优良的脱金属、脱硫、脱残炭活性以及更好的活性稳定性。

与现有技术相比，本申请提供的催化剂只需经一步高温焙烧制备得到，催化剂生产过程简单；且催化剂经过优选方法的高温焙烧之后具有更好的稳定性，有利于降低催化剂成本，提高催化剂的运行周期，从而有益于炼厂整体经济效益的提升。

以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，
5 只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。