

权 利 要 求

1、一种加氢精制催化剂，包含：

无机耐火组分，该无机耐火组分包含第一加氢脱硫催化活性组分
5 和与其混合的选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化
钛中至少一种的氧化物；

负载在无机耐火组分上的第二加氢脱硫催化活性组分；和

负载在无机耐火组分上的有机组分，该有机组分包含羧酸和任选
的醇，

10 优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述加氢精制催化剂具有孔径
分别在 2-40 nm 和 100-300 nm 范围的孔，其中孔径在 2-40 nm 范围的
孔体积占总孔体积的约 60-95%，优选约 75-90%，且孔径在 100-300 nm
范围的孔体积占总孔体积的约 0.5-30%，优选约 5-15%。

2、根据权利要求 1 所述的加氢精制催化剂，其中所述第一加氢脱
15 硫催化活性组分包含选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至
少一种的金属元素，且所述第二加氢脱硫催化活性组分包含至少一种
第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素；

优选地，所述第一加氢脱硫催化活性组分包含至少一种第 VIII 族
金属元素，其含量为所述加氢精制催化剂中第 VIII 族金属元素总含量
20 的约 60-90%；

优选地，在所述加氢精制催化剂中，以催化剂的干基重量为基准
并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的总含量为约 15-35 重量%，优选为
约 20-30 重量%，且第 VIB 族金属元素的总含量为约 35-75 重量%，优
选为约 40-65 重量%；

25 优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、铑和钯中
的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一
种；

优选地，以催化剂的干基重量为基准，所述无机耐火组分中除所
述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的总含量为约 5-40 重
30 量%，优选为约 10-30 重量%。

3、根据前述权利要求中任一项所述的加氢精制催化剂，其中所
述加氢精制催化剂的比表面积为约 70-200 m²/g，总孔体积为约

0.15-0.6 mL/g, 平均孔径为 5-25 nm;

优选地, 在所述加氢精制催化剂中, 孔径在 2-4 nm 范围的孔体积不超过总孔体积的约 10%;

优选地, 所述无机耐火组分和所述加氢精制催化剂的 XRD 谱图中
5 具有与选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰, 以及与作为所述第一加氢脱硫催化活性组分的金属元素的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

4、根据前述权利要求中任一项所述的加氢精制催化剂, 其中:

10 当所述有机组分仅包含羧酸时, 所述羧酸的重量含量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的干基重量之间的比值为约 0.1-0.8:1, 优选为约 0.2-0.6:1; 或者

当所述有机组分同时包含羧酸和醇时, 所述羧酸的重量含量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的
15 干基重量之间的比值为约 0.002-0.1:1, 优选为约 0.02-0.06:1; 所述醇的摩尔含量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的干基重量之间的比值为约 0.005-0.03:1, 优选为约 0.01-0.02:1;

优选地, 所述羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸、 C_{7-10} 的苯基酸、柠
20 檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸及其组合;

优选地, 所述醇选自 C_{1-18} 的一元饱和醇、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇、三羟甲基乙烷及其组合;

优选地, 所述加氢精制催化剂还包含磷元素, 以催化剂的干基重量为基准并以 P_2O_5 计, 所述磷元素的含量为约 0.8-10 重量%, 优选约
25 1-8 重量%。

5、一种制备加氢精制催化剂的方法, 包括如下步骤:

(1) 将第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体与选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的氧化物的前驱体
30 混合并焙烧, 得到无机耐火组分;

(2) 将第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体与有机组分和任选的含磷化合物混合, 得到浸渍溶液, 其中所述有机组分包含羧酸和任选

的醇；

(3) 将所述无机耐火组分与所述浸渍溶液混合，将所得混合物成型并干燥，得到所述加氢精制催化剂。

6、根据权利要求5所述的方法，其中所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体包含选自第VIII族金属元素和第VIB族金属元素中至少一种的金属元素的前驱体，且所述第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体包含至少一种第VIII族金属元素的前驱体和至少一种第VIB族金属元素的前驱体；

优选地，所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体包含至少一种第VIII族金属元素的前驱体，其用量为第VIII族金属元素的前驱体的总用量的约60-90%；

优选地，所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体和所述第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体的用量使得在所述加氢精制催化剂中，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第VIII族金属元素的总含量为约15-35重量%，优选为约20-30重量%，且第VIB族金属元素的总含量为约35-75重量%，优选为约40-65重量%；

优选地，所述第VIII族金属元素选自铁、钴、镍、钌、铑和钨中的至少一种，和/或所述第VIB族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种；

20 优选地，所述无机耐火组分的用量使得在所述加氢精制催化剂中，以所述加氢精制催化剂的干基重量为基准，所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的总含量为约5-40重量%，优选为约10-30重量%。

7、根据权利要求5或6所述的方法，其中：

25 当所述有机组分仅包含羧酸时，步骤(2)中所用羧酸的重量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的干基重量之间的比值为约0.1-0.8:1，优选为约0.2-0.6:1；或者

当所述有机组分同时包含羧酸和醇时，步骤(2)中所用羧酸的重量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的干基重量之间的比值为约0.002-0.1:1，优选为约0.02-0.06:1，且所述醇的摩尔用量与所述无机耐火组分中除所述第一加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的干基重量之间的比值为约0.005-0.03:1，优选为

约 0.01-0.02:1;

优选地, 所述羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸、 C_{7-10} 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸及其组合;

优选地, 所述醇选自 C_{1-18} 的一元饱和醇、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇、三羟甲基乙烷及其组合;

优选地, 步骤(2)中所述含磷化合物的用量使得, 以所述加氢精制催化剂的干基重量为基准并以 P_2O_5 计, 磷元素的含量为约 0.8-10 重量%, 优选约 1-8 重量%;

10 优选地, 所述含磷化合物选自磷酸、次磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵及其组合。

8、根据权利要求 5-7 中任一项所述的方法, 其中:

在步骤(1)中, 所述焙烧在如下条件下进行: 焙烧温度为约 300-900 $^{\circ}C$, 优选为约 400-800 $^{\circ}C$; 焙烧时间为约 1-15 h, 优选为约 3-8 h; 和/或

在步骤(3)中, 所述干燥在如下条件下进行: 干燥温度为约 50-250 $^{\circ}C$, 优选为约 100-200 $^{\circ}C$; 干燥时间为 2-10 h, 优选为约 3-8 h;

20 优选地, 所得无机耐火组分和加氢精制催化剂的 XRD 谱图中具有与选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰, 以及与作为所述第一加氢脱硫催化活性组分的金属元素的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

9、根据权利要求 5-8 中任一项所述的方法, 其中所述氧化铝的前驱体选自拟薄水铝石、氢氧化铝粉、硝酸铝、碳酸铝、柠檬酸铝及其组合; 所述氧化硅的前驱体选自硅溶胶、白炭黑、二氧化硅及其组合; 所述氧化镁的前驱体选自氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁、氧化镁及其组合; 所述氧化钙的前驱体选自氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙、氧化钙及其组合; 所述氧化锆的前驱体选自氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆、氧化锆及其组合; 所述氧化钛的前驱体选自氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛、氧化钛及其组合;

优选地, 所述氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛的前驱体的平均孔径均不小于 10 nm, 孔径在 2-6 nm 范围的孔体积

占总孔体积的比例均不大于约 15%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例均不小于约 75%。

10、通过根据权利要求 5-9 中任一项所述的方法制备得到的加氢精制催化剂。

- 5 11、一种加氢精制催化剂体系，包含第一催化剂和第二催化剂，其中：

所述第一催化剂为根据权利要求 1-4 或 10 中任一项所述的加氢精制催化剂；

- 10 所述第二催化剂包含第二无机耐火组分、负载在第二无机耐火组分上的第三加氢脱硫催化活性组分和负载在第二无机耐火组分上的有机组分，其中所述第二无机耐火组分包含氧化铝，所述有机组分选自羧酸和醇，并且所述第二催化剂的孔径尺寸集中在 2-100 nm 范围；

其中所述第一催化剂与所述第二催化剂的体积比为约 1:1 至约 1:8、优选约 1:2 至约 1:6。

- 15 12、根据权利要求 11 所述的加氢精制催化剂体系，其中：

在所述第二催化剂中，所述第三加氢脱硫催化活性组分包含至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素；

- 20 优选地，以所述第二催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，所述第二催化剂中第 VIII 族金属元素的总含量为约 1-8 重量%，优选为约 2-6 重量%，且第 VIB 族金属元素的总含量为约 10-35 重量%，优选为约 15-30 重量%；

优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钌、铑和钯中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种；

- 25 优选地，在所述第二催化剂中，以第二催化剂的干基重量为基准，所述第二无机耐火组分的含量为约 60-85 重量%，优选为约 70-80 重量%。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的加氢精制催化剂体系，其中：

- 30 所述第二催化剂的比表面积为约 130-300 m²/g，总孔体积为约 0.2-0.7 mL/g，平均孔径为 6-20 nm；

优选地，在所述第二催化剂中，所述有机组分与第二催化剂中包含的第 VIII 族金属元素的摩尔比为约 0.5-8，优选为约 1-5；

优选地,所述第二催化剂中的所述羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸、 C_{7-10} 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸及其组合;

5 优选地,所述第二催化剂中的所述醇选自 C_{1-18} 的一元饱和醇、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇、三羟甲基乙烷及其组合;

优选地,所述第二催化剂还包含磷元素,以第二催化剂的干基重量为基准并以 P_2O_5 计,所述磷元素的含量为约 0.8-10 重量%,优选约 1-8 重量%。

10 14、一种制备加氢精制催化剂体系的方法,该加氢精制催化剂体系包括第一催化剂和第二催化剂,所述方法包括:

(1) 按照权利要求 5-9 中任一项所述的方法制备所述第一催化剂;

(2) 制备所述第二催化剂,包括以下步骤:

15 (2a) 将氧化铝前驱体与助挤剂和胶溶剂混合,并对所得混合物依次进行成型、干燥和焙烧,得到第二无机耐火组分;

(2b) 将第三加氢脱硫催化活性组分的前驱体与有机组分和任选的含磷化合物混合,得到第二浸渍溶液,所述有机组分选自羧酸和醇;

20 (2c) 将所述第二浸渍溶液与所述第二无机耐火组分混合后干燥,得到所述第二催化剂;以及

(3) 将所述第一催化剂和第二催化剂按照约 1:1 至约 1:8、优选约 1:2 至约 1:6 的体积比分别装填于第一催化剂床层和第二催化剂床层,得到所述加氢精制催化剂体系;

25 优选地,在步骤(2)中,所述第三加氢脱硫催化活性组分的前驱体包含至少一种第 VIII 族金属元素的前驱体和至少一种第 VIB 族金属元素的前驱体;

优选地,所述第三加氢脱硫催化活性组分的前驱体的用量使得在所述第二催化剂中,以第二催化剂的干基重量为基准并以氧化物计,
30 第 VIII 族金属元素的总含量为约 1-8 重量%,优选为约 2-6 重量%;第 VIB 族金属元素的含量为约 10-35 重量%,优选为约 15-30 重量%;

优选地,在步骤(2)中,所述第二无机耐火组分的用量使得在所

述第二催化剂中，以所述第二催化剂的干基重量为基准，所述第二无机耐火组分的含量为约 60-85 重量%，优选为约 70-80 重量%；

优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、铈和钇中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中：

在步骤（2b）中，所述有机组分与所述第二催化剂制备中所用第 VIII 族金属元素的摩尔比为约 0.5-8，优选为约 1-5；

10 优选地，步骤（2b）中所用的羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸、 C_{7-10} 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸及其组合；

优选地，步骤（2b）中所用的醇选自 C_{1-18} 的一元饱和醇、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇、三羟甲基乙烷及其组合；

15 优选地，在步骤（2b）中，所述含磷化合物的用量使得，以所述第二催化剂的干基重量为基准并以 P_2O_5 计，磷元素的含量为约 0.8-10 重量%，优选约 1-8 重量%；

优选地，步骤（2b）中所用的含磷化合物选自磷酸、次磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵及其组合。

20 16、根据权利要求 14 或 15 所述的方法，其中：

在步骤（2a）中，所述焙烧在如下条件下进行：焙烧温度为约 400-1000℃，优选为约 500-800℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h；和/或

25 在步骤（2c）中，所述干燥在如下条件下进行：干燥温度为约 50-250℃，优选为约 100-200℃；干燥时间为约 2-10 h，优选为约 3-8 h；

30 优选地，在步骤（2a）中，所用的制备条件使得，在所得的第二无机耐火组分中，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 0-2%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 2-15%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占孔总体积的约 85-95%，其余孔的孔径在 40-100 nm 的范围，不存在孔径大于 100 nm 的孔。

17、根据权利要求 1-4 和 10 中任一项所述的加氢精制催化剂或者

根据权利要求 11 所述的加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

18、一种馏分油的加氢精制方法，包括如下步骤：

对根据权利要求 1-4 和 10 中任一项所述的加氢精制催化剂或者根据权利要求 11 所述的加氢精制催化剂体系进行硫化；然后

在加氢脱硫条件下使待加氢脱硫的馏分油与硫化后的所述加氢精制催化剂或加氢精制催化剂体系进行接触。