

加氢精制催化剂、其制备方法及应用

相关申请的交叉引用

本申请要求申请人于 2018 年 4 月 10 日向中国专利局提交的申请
5 号为 201810317849.X、名称为“加氢精制催化剂及其制备方法和应用
以及馏分油的加氢精制方法”的专利申请的优先权，申请人于 2018 年 4
月 10 日向中国专利局提交的申请号为 201810317845.1、名称为“加氢
精制催化剂及其制备方法和应用以及馏分油的加氢精制方法”的专利
申请的优先权，申请人于 2018 年 4 月 10 日向中国专利局提交的申请
10 号为 201810316695.2、名称为“加氢精制催化剂体系及其应用和制备方
法以及馏分油的加氢精制方法”的专利申请的优先权，以及申请人于
2018 年 4 月 10 日向中国专利局提交的申请号为 201810317848.5、名称
为“加氢精制催化剂体系及其应用和制备方法以及馏分油的加氢精制
方法”的专利申请的优先权，上述专利申请的内容经此引用全文并入
15 本文。

技术领域

本发明涉及馏分油加氢精制的技术领域，具体涉及一种加氢精制
催化剂、其制备方法及应用。

20

背景技术

加氢处理是现代炼油工业中的支柱技术，其在生产清洁燃料、提
高产品质量、充分利用石油资源和原料预处理等方面发挥着重要作
用。随着经济、环保和社会的发展，使得炼油企业对加氢处理催化
25 剂的活性和稳定性不断提出更高的要求，加氢精制催化剂的活性和选
择性需要不断提高。其中加氢脱硫活性是衡量加氢精制催化剂性能的一个
重要指标。

通常来说，加氢精制催化剂以 VIB 族金属（Mo 和/或 W）的硫化
物作为主活性组分，并以 VIII 族金属（Co 和/或 Ni）的硫化物作为助
30 活性组分，催化剂中其余组分为载体。一般加氢精制催化剂的制备方
法为浸渍法和混捏法。浸渍法一般包括如下步骤：（1）以拟薄水铝石
粉为原料，加入助挤剂和粘合剂进行成型，成型后经过 100-200℃干

燥和 400-1000℃焙烧制备得到成型的氧化铝载体；（2）将包含活性金属组分的前驱体配制成浸渍溶液；（3）将浸渍溶液浸渍入成型的氧化铝载体，然后经过干燥、和/或焙烧步骤得到氧化态催化剂。混捏法一般包括如下步骤：（1）将拟薄水铝石粉、活性金属前驱体（或含前驱体的溶液）、助剂剂、粘合剂混合，获得粉末体；（2）将混合后的粉末体成型，成型后经过干燥、和/或焙烧获得氧化态催化剂。多年来，很多发明基于这两种制备方法，对制备过程的细节进行调变，使得催化剂的性能进一步提升。加氢催化剂的其他制备方法还有多步浸渍法、共沉淀法等，但由于这些制备方法较为复杂，并没有得到大规模的工业应用。然而，面对更为劣质的原料油，常规方法制备得到的催化剂的性能依然不能完全满足需求。

另外，研究表明催化剂的孔道结构对其反应性能有较大的影响，催化剂应该具有适宜的孔道结构以适应反应物的扩散。因此，很多专利和研究都涉及到了载体的开发与研究。随着加氢原料的劣质化，反应物分子的尺寸逐步增大，需要采用更大孔道结构的载体才能更好地满足反应物扩散的需求。增加孔径的常见方法主要包括将不同的拟薄水铝石混合（如 CN1488441A）、使用扩孔剂（如 CN1160602A、US4448896、CN1055877C 等）等。例如，CN101450327A 公开了将一水氧化铝在 150-300℃温度下进行热处理，处理后再与选自石墨、硬脂酸、硬脂酸钠、硬脂酸铝中一种或多种的扩孔剂混合后捏合均匀，经过 100-150℃干燥后再经过 700-1000℃焙烧制备得到氧化铝。以上扩孔方法中，扩孔剂与拟薄水铝石混合不均匀导致扩孔效果不好，扩孔剂的加入也会增加成本。CN1087289A 公开了一种大孔氧化铝载体的制备方法，该方法将室温下的含水拟薄水铝石瞬间升温至 500-650℃的高温，并在此高温下恒温 2-4 小时。该方法利用高温下快速蒸发水分对载体进行扩孔，但采用该载体制得的加氢催化剂的活性有待进一步提高。

此外，除硫化物外，馏分油还包含大量的氮化物和芳烃，这些物质可以与催化剂活性中心发生作用，抑制催化剂的活性。反应过程中逐渐生成的 H_2S 也可以与催化剂活性中心发生作用从而抑制催化剂的活性。另外，随着反应深度的不断加深，物流中硫化物、氮化物的含量和类型也会发生较大改变，针对不同反应阶段的油品性质选择合适

的加氢脱硫催化剂将可以更好地降低柴油中的杂质含量。

针对这个问题，很多专利采用特定的级配方案以组合催化剂的整体性能。CN101092573A 公开了一种级配方案，在反应器中装填加氢保护剂、加氢精制催化剂 I、加氢精制催化剂 II 和任选的加氢精制催化剂 III，其中所述的加氢精制催化剂 I 为金属负载型催化剂，金属组分为第 VIB 族金属或第 VIII 族非贵金属或者它们的组合；所述的加氢精制催化剂 II 含氧化硅-氧化铝载体和氧化镍、氧化钼、氧化钨、氟和氧化磷等成分；所述的加氢精制催化剂 III 为金属负载型催化剂，金属组分为第 VIB 族金属或第 VIII 族非贵金属或者它们的组合。该方案充分发挥了各催化剂在不同脱硫阶段的优势作用，可以得到满足欧 III 标准和欧 IV 标准的低硫柴油。但是，由于对更高质量柴油的需求，催化剂的活性需要进一步提高。

CN101591566A 公开了将反应器分成四个反应区，依次装填加氢保护剂、包含活性金属钴-钼的加氢精制催化剂 I、加氢精制催化剂 I 和加氢精制催化剂 II 的混合物、包含活性金属镍-钨的加氢精制催化剂 II。该催化剂体系通过各催化剂之间的协同作用，提高了整体催化剂活性。然而，该体系在较低的反应温度下不能生产更低硫含量的柴油。

CN102311759A 公开了设置两个或两个以上由 Mo-Co 型催化剂和 Mo-Ni 型催化剂组成的混合催化剂床层，在这些混合床层中 Mo-Ni 催化剂的比例逐渐提高。

CN102876374A 公开了将反应器分为四个反应区，在第一反应区内装填第一类催化剂，在第二反应区内装填第一类催化剂和第二类催化剂的混合物，在第三反应区内装填第二类催化剂，在第四反应区内装填第一类催化剂，其中第一类催化剂为 Mo-Co 催化剂，第二类催化剂为 W-Mo-Ni 催化剂或 W-Ni。该专利申请通过不同催化剂的级配来实现对高硫、高氮劣质柴油进行处理。

为了应对更为严格的油品质量要求以及更为劣质的原料，加氢精制催化剂的脱硫、脱氮和脱芳烃性能需要更进一步的提升，而现有催化剂级配体系无法满足要求。

发明内容

本发明的一个目的是为了克服现有技术中存在的加氢精制催化剂

活性不足且孔径较小的问题，提供一种新型的加氢精制催化剂，该加氢精制催化剂具有高催化活性，并且具有孔径在 100-300 nm 范围的孔，其中孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例至多可达到 30%。

- 5 本发明的另一目的是为了克服现有技术中存在的加氢精制催化剂体系活性不足的问题，提供一种新型的加氢精制催化剂体系，其能够提高对劣质油的脱硫、脱氮和脱芳烃性能中的至少一者。

为了实现上述目的，本发明一方面提供了一种加氢精制催化剂，包含：

- 10 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

- 15 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，

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%，且孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 0.5-30%。

- 20 本发明另一方面提供了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混合并焙烧，得到无机耐火组分；

- 25 （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。

- 30 本发明又一方面提供了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本发明的加氢精制催化剂，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。

5 本发明再一方面提供了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) 按照本发明的制备加氢精制催化剂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：

10 (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；

15 (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 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。

20 本发明再一方面提供了根据本发明的加氢精制催化剂或加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

本发明再一方面提供了一种馏分油的加氢精制方法，包括如下步骤：

25 对根据本发明的加氢精制催化剂或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。

本发明的加氢精制催化剂和加氢精制催化剂体系、及其制备方法可以提供一个或多个以下的优点：

30 1、本发明的加氢精制催化剂的孔径尺寸分别集中在 2-40 nm 之间和 100-300 nm 之间。在劣质馏分油中，反应物分子的尺寸较大，势需要较大的反应空间，催化剂中孔径尺寸在 100-300 nm 范围的孔道可

以为反应物的扩散提供足够的场所，促进了反应物与活性中心的可接近性，从而提高催化剂的性能。

2、本发明提供的加氢精制催化剂的制备方法通过在挤出成型之前将载体的前驱体进行焙烧。一方面热处理可以减少载体前驱体粒子中羟基数量，降低孔道缩合的几率，增加催化剂的孔径；第二方面，成型后的催化剂不需要用较高的温度进行处理，载体孔壁不需要进行过多的缩合，提高了载体的利用率；第三方面，在成型前对载体前驱体进行热处理，部分次级粒子也会发生缩合，这会导致形成的氧化铝粒子的大小趋于单一，成型后的催化剂中孔道将更加均匀，有利于反应物的扩散。特别是针对较重和较为劣质的油品，比常规催化剂更为有效。

3、本发明将部分加氢脱硫催化活性组分，更优选将部分第 VIII 族金属混入载体前驱体中，通过焙烧而形成无机耐火粉末。然后再将包含剩余活性组分的浸渍溶液与无机耐火粉末混合，从而提高了催化剂中活性组分的含量，进一步提升了催化剂的加氢精制性能。

4、与现有技术相比，本发明提供的加氢精制催化剂制备方法的流程较短，可以较大地节省制备成本和制备时间。另一方面，本发明催化剂的制备方法中无需加入胶溶剂硝酸和助剂挤田菁粉，减少了有害物质（如 NO_x）的排放，降低了物质成本和环保成本，实现了催化剂的绿色制造。

5、本发明的催化剂体系中，第二催化剂的孔径尺寸集中在 2-100 nm，且在制备过程中使用少量的活性金属组分，并加入有机羧酸和/或醇化合物，使活性组分高度分散，充分利用了活性金属，使该催化剂达到了较高的活性，并大幅度降低了催化剂的成本。

6、本发明将第一催化剂与第二催化剂组合使用，且在第一催化剂床层中使用活性较高的第一催化剂，可以较大幅度地利用该催化剂的高活性，更好地脱除油品中的杂质。此外，由于第二催化剂床层的加氢精制反应温度较高，如果活性中心过于集中，将会释放出较多的热量，加大催化剂的结焦，而本发明的第二催化剂中的活性组分处于高度分散状态，且催化剂的孔径较大，反应释放的热量较为缓和，且可以较快地被反应物流带走，因而可以达到较好的反应效果。

附图说明

附图是用来帮助对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

- 5 图 1 显示了根据本发明实施例 I-8 制备的无机耐火组分与催化剂的 XRD 谱图。

具体实施方式

以下将通过具体的实施方式对本发明作出进一步的详细描述，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发明，但不以任何方式限制本发明。

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。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。

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发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

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。

在本申请中，术语“羧酸”是指由烃基和一个或多个羧基（-COOH）相连构成的具有通式 $R(\text{COOH})_n$ 的有机化合物，其中 n 为大于或等于 1 的整数，优选 1-5， R 为取代或未取代的脂族烃基（包括脂环族烃基）或芳族烃基，对于该烃基上的取代基并没有特别限制，包括但不限于

烷基、卤素、羟基等。所述羧酸根据烃基的不同，可以包括脂肪(族)酸和芳香(族)酸；根据羧基数目的不同，可以包括一元酸、二元酸和多元酸；根据不饱和键的存在与否，可以包括饱和酸和不饱和酸。

在本申请中，术语“醇”是指由烃基和一个或多个羟基(-OH)相连构成的具有通式 $R(OH)_n$ 的有机化合物，其中n为大于或等于1的整数，优选1-5，R为取代或未取代的脂族烃基(包括脂环族烃基)或芳族烃基，对于该烃基上的取代基并没有特别限制，包括但不限于烷基、卤素等。所述醇根据烃基的不同，可以包括脂肪(族)醇和芳香(族)醇(包括酚)；根据羟基数目的不同，可以包括一元醇、二元醇和多元醇；根据10 不饱和键的存在与否，可以包括饱和醇和不饱和醇。

在本申请中，除非另有说明，催化剂的比表面积、孔分布、孔径(包括平均孔径)和孔体积(包括总孔体积)是在400℃焙烧3h后测定的。

在本申请中，除非另有说明，催化剂的比表面积以及其中2-40 nm15 孔径范围内的孔分布、孔径、孔体积采用低温氮气吸附法(按照GB/T5816-1995标准)测定，100-300 nm孔径范围内的孔分布、孔径、孔体积采用压汞法测定(按照GB/T21650.1-2008)。催化剂中孔径小于100 nm的孔体积采用低温氮气吸附法(按照GB/T5816-1995标准)测定，孔径在100 nm以上的孔体积采用压汞法测定(按照20 GB/T21650.1-2008)，催化剂的总孔体积为二者之和。催化剂的平均孔径按照圆柱形孔模型进行计算(平均孔径=总孔体积 $\times$ 4000/比表面积)。

在本申请中，除非另有说明，所述“孔径在2-4 nm范围”、“孔径(为)2-4 nm”或“2-4 nm孔径”是指孔径大于等于2 nm且小于4 nm，所述“孔径在2-40 nm范围”、“孔径(为)2-40 nm”或“2-40 nm孔径”25 是指孔径大于等于2 nm且小于40 nm，所述“孔径在100-300 nm范围”、“孔径(为)100-300 nm”或“100-300 nm孔径”是指孔径大于等于100 nm且小于300 nm，所述“孔径在2-100 nm范围”、“孔径(为)2-100 nm”或“2-100 nm孔径”是指孔径大于等于2 nm且小于100 nm。所述“平均孔径(为)5-25 nm”是指催化剂的所有孔的孔径的平均值大于30 等于5 nm且小于等于25 nm。

在本申请中，所述“孔径尺寸集中在2-100 nm范围”是指孔径尺寸在2-100 nm范围的孔体积占总孔体积的比例为至少约90%，例如，

约 91%、约 92%、约 93%、约 94%、约 95%、约 96%、约 97%、约 98%、约 99%、约 100%，优选至少约 95%，更优选至少约 98%，特别优选至少约 99.5%。

在本申请中，除非另有说明，所给出的无机耐火组分的用量（包括与其它组分的用量之间的比值）和含量分别是指，以干重计，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用量和总含量。

在本申请中，除非另有说明，无机耐火粉末的干基重量是指通过将样品在 600℃焙烧 4 h 而测定的重量；而催化剂的干基重量则是指通过将样品在 400℃焙烧 3 h 而测定的重量。同时，需要说明的是，由于催化剂中包含的醇和有机羧酸在高温下会分解挥发掉，因此本申请中醇和有机羧酸的用量和含量不以干基计。

加氢精制催化剂

在第一方面，本发明提供了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，

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%，且孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 0.5-30%。

在具体的实施方式中，本发明催化剂中的所述无机耐火组分在负载所述第二加氢脱硫催化活性组分和有机组分之前经过焙烧处理，所述焙烧优选在如下条件下进行：焙烧温度为约 300-900℃，优选为约 400-700℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h。

在某些具体实施方式中，本发明的催化剂不含扩孔剂，例如，炭黑、石墨、硬脂酸、硬脂酸钠和硬脂酸铝等，也不含表面活性剂等成分。

本发明的无机耐火组分中所用的氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛基本为惰性物质，很难与第 VIII 族元素结合形成结构稳定的化合物，因而可以提高第 VIII 族元素的利用率。另外，这些物质与催化剂中的其它活性组分的作用力较弱，有利于催化剂活性相的生长，进而增强催化剂的性能。

优选地，本发明催化剂中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 75-90%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 5-15%。进一步优选地，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不超过约 10%。

10 优选地，在 400℃焙烧 3 h 后测定，所述加氢精制催化剂的比表面积为约 70-200 m²/g，优选为约 90-180 m²/g，总孔体积为约 0.15-0.6 mL/g，优选为约 0.2-0.4 mL/g，平均孔径为 5-25 nm，优选为约 8-15 nm。

根据本发明，所述加氢脱硫催化活性组分可以为任何已知可在加氢精制催化剂中用作加氢脱硫活性组分的组分，例如，所述活性组分可以选自第 VIII 族金属元素和第 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。进一步优选地，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。

在本发明的催化剂中，所述活性组分的含量可以在较宽的范围内进行变化。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%，
25 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%。

本发明的发明人在研究中发现，通过将部分加氢脱硫催化活性组分，特别是部分第 VIII 族金属元素包含在无机耐火组分中，能够提高催化剂中活性组分的含量，进而提升催化剂的加氢精制性能。对于包含在无机耐火组分中的加氢脱硫催化活性组分，如第 VIII 族金属元素的量并没有特别的限制，其可以在较宽的范围内进行选择。优选地，
30 包含在无机耐火组分中的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 族金属元素总含量的约 60-90%。

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 重量%，优选为约 10-30 重量%。

本发明的发明人在研究中发现，在加氢精制催化剂中引入羧酸化合物可以保护催化剂的活性组分和提高催化剂的活性，且进一步引入醇可以更有效地保护催化剂中的活性组分，两者共存的情况下，还能够起到协同的效应。优选地，在本发明的催化剂中，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。

在本申请中，对于所述羧酸并没有特别的限制。优选地，所述羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸，例如， C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 和 C_{18} 的一元饱和羧酸，包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、戊酸、己酸、癸酸、戊酸、己酸、癸酸和十八酸等； C_{7-10} 的苯基酸，例如， C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 的苯基酸，包括但不限于苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸等；以及柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

在本申请中，对于所述醇并没有特别的限制。优选地，所述醇选自 C_{1-18} 的一元醇，优选 C_{1-10} 的一元醇，例如， C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 的一元醇，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇和庚醇等；乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

在本发明的某些优选实施方式中，为了进一步提高催化剂的性

能，所述加氢精制催化剂中还包含磷元素，所述磷元素优选以 P_2O_5 的形式存在。优选地，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%，更优选约 1-8 重量%。

根据本发明，优选地，所述加氢精制催化剂为成型催化剂，所述
5 催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形。

本发明催化剂的孔径尺寸分别集中在 2-40 nm 和 100-300 nm 之间，催化剂中孔径尺寸在 100-300 nm 范围的孔道可以为反应物的扩散提供足够的场所，促进了反应物与活性中心的可接近性，从而提高催化剂的性能。

10 此外，由于本发明催化剂中的无机耐火组分经过焙烧处理，因此所述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，以及作为所述第一加氢脱硫催化活
15 性组分的金属元素，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。这些氧化物和金属氧化物的 XRD 特征峰可以参照它们的标准 XRD 图谱。

加氢精制催化剂的制备方法

在第二方面，本发明提供了一种制备加氢精制催化剂的方法，包
20 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
25 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。

优选地，所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体包含选自第 VIII
30 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%。

进一步优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、铈和钼中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

根据本发明，在所述第一和第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体中，所述铁元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铁、氧化铁、碱式碳酸铁和乙酸铁中的一种或多种；所述钴元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钴、碱式碳酸钴、乙酸钴和氧化钴中的一种或多种；所述镍元素的前驱体可以包括但不限于硝酸镍、碱式碳酸镍、乙酸镍和氧化镍中的一种或多种；所述钨元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钨、氧化钨和氢氧化钨中的一种或多种；所述铈元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铈、氢氧化铈和氧化铈中的一种或多种；所述钼元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钼、氧化钼和氢氧化钼中的一种或多种；所述铬元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铬、氧化铬、氢氧化铬和醋酸铬中的一种或多种；所述钼元素的前驱体可以包括但不限于七钼酸铵、钼酸铵、磷钼酸铵和氧化钼中的一种或多种；所述钨元素的前驱体可以包括但不限于偏钨酸铵、乙基偏钨酸铵和氧化钨中的一种或多种。

本发明的发明人在研究中发现，通过将部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体，特别是部分第 VIII 族金属元素的前驱体结合到无机耐火组分中，并将剩余加氢脱硫催化活性组分、如剩余第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体结合到浸渍溶液中对所述无机耐火组分进行浸渍，能够提高催化剂中活性组分的含量，进而提升催化剂的加氢精制性能。对于用于制备无机耐火组分的第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体的用量并没有特别的限制，其可以在较宽的范围内进行选择。优选地，在步骤（1）中，所用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%。

根据本发明，步骤（1）中，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可以为任何已知的可以在焙烧条件下提供氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和/或氧化钛的物质。例如，所述氧化铝的前驱体包括但不限于拟薄水铝石、氢氧化铝粉、硝酸铝、碳酸铝和柠檬酸铝等；所述氧化硅的前驱体包括但不限于硅溶胶、白炭黑和二氧化硅等；所述氧化镁的前驱体包括但不限于氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁等；所述氧化钙的前驱体包括但不限于氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙等；所述氧化锆前驱体包括但不限于氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆等；所述氧化钛的前驱体包括但不限于氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛和氧化钛等。

优选地，在步骤（3）中，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%。

优选地，在步骤（2）中，当所述有机组分仅包含羧酸时，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，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。

根据本发明，在所述浸渍溶液中引入羧酸类物质可保护加氢脱硫催化活性组分，同时还能够促进催化剂的成型，而进一步引入醇则可更有效地保护加氢脱硫催化活性组分，从而有效提高催化剂的性能。

优选地，为了进一步提高最终制备的催化剂的性能，所用氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径不小于约 10 nm。更优选地，所述前驱体中孔径在 2-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不大于约 15%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不小于约 75%。

根据本发明，为了进一步提高配制的浸渍溶液中加入氢脱硫催化活性组分的前驱体的溶解性，提高最终制备的催化剂的性能，在所述浸渍溶液的配制过程中还优选加入含磷化合物，所述含磷化合物优选为含磷的无机酸，进一步优选为磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。进一步优选地，所述含磷化合物的用量使得最终制备的催化剂中，以干基重量为基准且以 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%，更优选约 2-8 重量%。

根据本发明，在配制所述浸渍溶液时，所述催化活性组分的前驱体、有机组分包括有机羧酸和任选的有机醇化合物、以及任选的含磷化合物的加入顺序并没有特别的要求。在一种优选实施方式中，在配制浸渍溶液时，首先将所述醇化合物与分别含第 VIB 族金属元素和含 VIII 族金属元素的前驱体加入含磷化合物的水溶液中，然后在约 40-100℃ 下搅拌约 1-8 h，直到全部溶解。最后再加入有机羧酸，直到有机羧酸全部溶解。

根据本发明，步骤（1）中，所述焙烧的条件可以在较宽的范围内进行选择，优选地，所述焙烧温度为约 300-900℃，优选为约 400-700℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h。

根据本发明，步骤（3）中，所述干燥的条件可以在较宽的范围内进行选择，优选地，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。

根据本发明，所述催化剂可以采用现有的各种成型方法成型，例如可以是挤条成型，也可以是滚球成型。所述挤条成型的方式可以参照现有技术进行，将待挤条成型的无机耐火组分与含金属组分的浸渍溶液混合均匀后挤出成所需形状，如圆柱形、三叶草形、四叶草形、蜂窝形等。

现有技术中，制备加氢精制催化剂的步骤一般包括：（1）将氧化铝前驱体（例如，拟薄水铝石）或者与含其它粉体、元素的前驱体混合后与胶溶剂和助剂挤混合，（2）通过挤条的方式制备成型，（3）将成型后的氧化铝前驱体焙烧制备得到氧化铝载体；（4）配制含金属组分的浸渍溶液；（5）将浸渍溶液均匀浸渍焙烧后的氧化铝载体制备成催化剂前驱体；（6）将催化剂前驱体干燥或焙烧制备得到加氢精制催化剂。可以看出，现有技术的催化剂制备流程较长，制造成本较

高。而如上所述，本发明提供的催化剂制备流程较短，可以较大地节省制备成本和制备时间。另一方面，本发明催化剂的制备中无需加入胶溶剂硝酸和助剂挤田菁粉，减少了有害物质（如 NO_x）的排放，降低了物质成本和环保成本，实现了催化剂的绿色制造。

5 同时，本发明的发明人在研究过程中发现，通常加氢催化剂的载体是通过将载体前驱体（如拟薄水铝石粉）与胶溶剂和助剂通过挤条成型，然后再经过干燥和焙烧获得。由于加氢反应需要催化剂具有较大的孔道结构，而焙烧前，一般孔道集中在 2-12 nm，因此，一般通过将成型后的载体进行焙烧处理来提高载体的孔道尺寸从而提高催
10 化剂的孔道尺寸，焙烧后的载体的孔道一般集中在 2-100 nm，载体的平均孔径增加，而且一般认为焙烧温度越高，孔道尺寸越大。然而，本发明的发明人在研究中发现，随着焙烧温度的增加，载体的孔壁会发生坍塌缩合。虽然孔壁缩合可以使载体的平均孔径增加，但缩合的孔壁会降低氧化铝的利用率，从而降低催化剂的催化活性。本发明提
15 供的加氢精制催化剂的制备方法通过在挤出成型之前将载体的前驱体进行焙烧，一方面热处理可以减少载体前驱体粒子中羟基数量，降低孔道缩合的几率，增加催化剂的孔径。第二方面，成型后的催化剂不需要用较高的温度进行处理，载体孔壁不需要进行过多的缩合，提高了载体的利用率。第三方面，在成型前对载体前驱体进行热处理，部
20 分次级粒子也会发生缩合，这会导致形成的氧化铝粒子的大小趋于单一，成型后的催化剂中孔道将更加均匀，有利于反应物的扩散。特别是针对较重和较为劣质的油品，比常规催化剂更为有效。

另外，本发明的发明人研究发现，常规浸渍法制备的催化剂中金属的负载量不高，第 VIII 族金属的含量通常小于 10%，第 VIB 族金属
25 的含量通常小于 35%。这就限制了催化剂活性金属中心的数量，催化剂的活性达不到更高的水平。而采用混捏法制备催化剂，可以将催化剂中活性金属负载量提高，但催化剂的加氢精制活性并不高，活性金属的利用率较低，目前催化剂的制备一般不采用这种方法。本发明将部分加氢脱硫催化活性组分，优选部分第 VIII 族金属的前驱体混入载
30 体前驱体中，通过焙烧而形成无机耐火粉末；然后，再将包含剩余活性金属前驱体的浸渍溶液与无机耐火粉末混合，从而提高了催化剂中活性组分的含量，提升了催化剂的加氢精制性能。

此外，通过本发明方法制备的催化剂的孔径尺寸分别集中在 2-40 nm 之间和 100-300 nm 之间，其中孔径尺寸在 100-300 nm 范围的孔道可以为反应物的扩散提供的较大的场所，促进了反应物与活性中心的可接近性，从而提高催化剂的性能。

- 5 此外，在本发明的加氢精制催化剂的制备方法中，由于所述无机耐火组分经过焙烧处理，因此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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。这些氧化物和金属氧化物的 XRD 特征峰可以参照它们的标准 XRD 图谱。

加氢精制催化剂体系

- 15 在第三方面，本发明提供了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本发明的加氢精制催化剂或者通过本发明方法制备的加氢精制催化剂；

- 20 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，优选为约 1:2 至约 1:6。

- 25 在具体的实施方式中，本发明的加氢精制催化剂体系包含位于第一催化剂床层内的第一催化剂和位于第二催化剂床层内的第二催化剂，其中：

所述第一催化剂包含：

- 30 第一无机耐火组分，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；

负载在第一无机耐火组分上的第二加氢脱硫催化活性组分；和

负载在第一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，

优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述第一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
5 积占总孔体积的约 60-95%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体
积的约 0.5-30%；

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
10 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，优选为约 1:2 至约 1:6。

第一催化剂

15 如上所述，本发明的所述第一催化剂包含：

第一无机耐火组分，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；

负载在第一无机耐火组分上的第二加氢脱硫催化活性组分；和
20 负载在第一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，

优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述第一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%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体
25 积的约 0.5-30%。

在具体的实施方式中，所述第一催化剂中的所述第一无机耐火组
分在负载所述第二加氢脱硫催化活性组分和有机组分之前经过焙烧处
理，所述焙烧优选在如下条件下进行：焙烧温度为约 300-900℃，优选
为约 400-700℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h。

30 在某些具体实施方式中，本发明的第一催化剂不含扩孔剂，例
如，炭黑、石墨、硬脂酸、硬脂酸钠和硬脂酸铝等，也不含表面活性
剂等成分。

本发明的第一无机耐火组分中所用的氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛基本为惰性物质，很难与第 VIII 族元素结合形成结构稳定的化合物，因而可以提高第 VIII 族元素的利用率。另外，这些物质与催化剂中的其它活性组分的作用力较弱，有利于催化剂活性相的生长，进而增强第一催化剂的性能。

优选地，本发明的第一催化剂中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 75-90%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 5-15%。进一步优选地，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不超过约 10%。

10 优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述第一催化剂的比表面积为约 70-200m²/g，优选为约 90-180 m²/g，总孔体积为约 0.15-0.6mL/g，优选为约 0.2-0.4mL/g，平均孔径为 5-25 nm，优选为约 8-15 nm。

根据本发明，所述第一催化剂中的加氢脱硫催化活性组分可以为任何已知可在加氢精制催化剂中用作加氢脱硫活性组分的组分，例如，所述活性组分可以选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素。15 优选地，所述第一加氢脱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。进一步优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、钼和钨中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

在所述第一催化剂中，所述活性组分的含量可以在较宽的范围内进行变化。优选地，在所述第一催化剂中，以第一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%，25 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%。

本发明的发明人在研究中发现，通过将部分加氢脱硫催化活性组分，特别是部分第 VIII 族金属元素包含在第一无机耐火组分中，能够提高第一催化剂中活性组分的含量，进而提升第一催化剂的加氢精制性能。对于包含在第一无机耐火组分中的加氢脱硫催化活性组分，如30 第 VIII 族金属元素的量并没有特别的限制，其可以在较宽的范围内进行选择。优选地，包含在第一无机耐火组分中的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，其含量为所述第一催化剂中第 VIII 族金属元素总含量的约 60-90%。

优选地，以第一催化剂的干基重量为基准，所述第一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%，更优选为约 10-30 重量%。

本发明的发明人在研究中发现，在第一催化剂中引入羧酸化合物可以保护催化剂活性组分以及提高催化剂的活性，而进一步引入醇，优选有机醇化合物可以更有效地保护催化剂中的活性组分，两者共存的情况下，还能够起到协同的效应。优选地，在所述第一催化剂中，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第一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第一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；所述醇的摩尔含量与所述第一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。

在本申请中，对于所述羧酸并没有特别的限制。优选地，所述羧酸选自 C_{1-18} 的一元饱和羧酸，例如， C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 和 C_{18} 的一元饱和羧酸，包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、戊酸、己酸、癸酸、戊酸、己酸、癸酸和十八酸等； C_{7-10} 的苯基酸，例如， C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 的苯基酸，包括但不限于苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸等；以及柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

在本申请中，对于所述醇并没有特别的限制。优选地，所述醇选自 C_{1-18} 的一元醇，优选 C_{1-10} 的一元醇，例如， C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 的一元醇，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇和庚醇等；乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

在本发明的某些优选实施方式中，为了进一步提高催化剂的性

能，所述第一催化剂中还包含磷元素，所述磷元素优选以 P_2O_5 的形式存在。优选地，以第一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%，更优选约 1-8 重量%。

根据本发明，优选地，所述第一催化剂为成型催化剂，所述催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形。

本发明的所述第一催化剂的孔径尺寸分别集中在 2-40 nm 和 100-300 nm 之间，催化剂中孔径尺寸在 100-300 nm 范围的孔道可以为反应物的扩散提供足够的场所，促进了反应物与活性中心的可接近性，从而提高催化剂的性能。

此外，在本发明的加氢精制催化剂体系的第一催化剂中，由于所述第一无机耐火组分经过焙烧处理，因此所述第一无机耐火组分和第一催化剂的 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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。这些氧化物和金属氧化物的 XRD 特征峰可以参照它们的标准 XRD 图谱。

第二催化剂

如上所述，本发明的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。

根据本发明，第二催化剂的比表面积以及其中 2-100 nm 孔径范围内的孔分布、孔径、孔体积采用低温氮气吸附法(按照 GB/T5816-1995 标准)测定。平均孔径按照圆柱形孔模型进行计算(平均孔径=总孔体积 $\times$ 4000/比表面积)。

优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述第二催化剂的比表面积为约 130-300 m^2/g ，优选为约 160-270 m^2/g ，孔体积为约 0.2-0.7 mL/g ，优选为约 0.3-0.6 mL/g ，平均孔径为 6-20 nm，优选为约 7-15 nm。

根据本发明，所述第三加氢脱硫催化活性组分可以为任何已知可在

加氢精制催化剂中用作加氢脱硫活性组分的组分，例如，所述活性组分可以选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素。优选地，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。进一步优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、
5 钴、镍、钨、铈和钼中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

在所述第二催化剂中，所述活性组分的含量可以在较宽的范围内进行变化。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并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的总含量为约 1-8 重量%，
10 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%。

根据本发明，优选地，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%，更优选为约 70-80 重量%。所述第二无机耐火组分优选为氧化铝，氧化铝与活性组分的作用力较
15 强，从而保证了活性组分的高度分散，在较低活性组分含量的情况下产生较多数量的活性中心，从而提高第二催化剂的性能。

本发明的发明人在研究中发现，在第二催化剂中引入选自羧酸和醇的有机组分可以有效地保护催化活性组分，并使活性组分的分散更好，产生更多的活性中心。优选地，所述有机组分与第二催化剂中第
20 VIII 族元素的摩尔比为约 0.5-8，优选为约 1-5。

在本发明中，对于所述羧酸没有特别的要求。优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸，例如，C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16、C17 和 C18 的一元饱和羧酸，包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、戊酸、己酸、
25 癸酸、戊酸、己酸、癸酸和十八酸等；C₇₋₁₀ 的苯基酸，例如，C7、C8、C9 和 C10 的苯基酸，包括但不限于苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸等；柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、和酒石酸等中的至少一种。

在本发明中，对于所述醇没有特别的要求。优选地，所述醇选自
30 C₁₋₁₈ 的一元醇，优选 C₁₋₁₀ 的一元醇，例如，C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9 和 C10 的一元醇，包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇和庚醇等；乙二醇、聚乙二醇、丙

三醇、聚丙三醇、丁四醇、季戊四醇、木糖醇、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

在本发明的某些优选实施方式中，为了进一步提高催化剂的性能，所述第二催化剂中还包含磷元素，所述磷元素优选以 P_2O_5 的形式存在。优选地，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%，更优选约 1-8 重量%。

根据本发明，优选地，所述第二催化剂为成型催化剂，所述催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形。

根据本发明，由于所述第一催化剂活性较高，在催化剂体系中的第一床层中使用少量的所述第一催化剂，可以降低整个催化剂体系的成本。所述第二催化剂中活性组分分散较好，可以应对第二床层苛刻的反应条件，且催化剂中活性金属用量较少，成本较低。将二者搭配组合，既可以达到提高催化活性的目的，又可以较好地控制催化剂体系的成本。

此外，在第一床层中使用活性较高的第一催化剂，可以充分利用该催化剂的高活性，更好地脱除油品中的杂质。同时，由于下层催化剂的加氢精制反应温度较高，如果活性中心过于集中，将会释放出较多的热量，加大催化剂的结焦，而本发明中所述第二催化剂中的活性组分处于高度分散状态，且催化剂的孔径较大，反应释放的热量较为缓和，且可以较快地被反应物流带走，因而可以达到较好的反应效果。

加氢精制催化剂体系的制备方法

在第四方面，本发明提供了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) 按照本发明的制备加氢精制催化剂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：

(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；

(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

- 5 (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。

在具体的实施方式中，本发明的制备加氢精制催化剂体系的方法包括：

- 10 (1) 制备所述第一催化剂，包括以下步骤：

(1a) 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混合并焙烧，得到第一无机耐火组分；

- 15 (1b) 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，得到第一浸渍溶液，其中所述有机组分包含羧酸和任选的醇；

(1c) 将所述第一无机耐火组分与所述第一浸渍溶液混合，将所得混合物成型并干燥，得到所述第一催化剂；

(2) 制备所述第二催化剂，包括以下步骤：

- 20 (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；

- 25 (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。

30

第一催化剂的制备

如上所述，本发明的所述第一催化剂的制备包括以下步骤：

(1a) 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混合并焙烧，得到第一无机耐火组分；

(1b) 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，得到第一浸渍溶液，其中所述有机组分包含羧酸和任选的醇；以及

(1c) 将所述第一无机耐火组分与所述第一浸渍溶液混合，将所得混合物成型并干燥，得到所述第一催化剂。

优选地，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第一催化剂中，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%。

进一步优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、铈和钼中的至少一种，和/或所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

根据本发明，在所述第一和第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体中，所述铁元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铁、氧化铁、碱式碳酸铁和乙酸铁中的一种或多种；所述钴元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钴、碱式碳酸钴、乙酸钴和氧化钴中的一种或多种；所述镍元素的前驱体可以包括但不限于硝酸镍、碱式碳酸镍、乙酸镍和氧化镍中的一种或多种；所述钨元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钨、乙酸钨和氧化钨中的一种或多种；所述铈元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铈、氢氧化铈和氧化铈中的一种或多种；所述钼元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钼、氧化钼和氢氧化钼中的一种或多种；所述铬元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铬、氧化铬、氢氧化铬和醋酸铬中的一种或多种；所述钼元素的前驱体可以包括但不限于七钼酸铵、钼酸铵、磷钼酸铵和氧化钼中的一种或多种；所述钨元

素的前驱体可以包括但不限于偏钨酸铵、乙基偏钨酸铵和氧化钨中的一种或多种。

本发明的发明人在研究中发现，通过将部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体，特别是部分第 VIII 族金属元素的前驱体结合到第一无机耐火组分中，并将剩余加氢脱硫催化活性组分、如剩余第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体结合到第一浸渍溶液中对所述第一无机耐火组分进行浸渍，能够提高第一催化剂中活性组分的含量，进而提升第一催化剂的加氢精制性能。对于用于制备第一无机耐火组分的第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体的用量并没有特别的限制，其可以在较宽的范围内进行选择。优选地，在步骤（1a）中，所用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%。

根据本发明，步骤（1a）中，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可以为任何已知的可以在焙烧条件下提供氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和/或氧化钛的物质。例如，所述氧化铝的前驱体包括但不限于拟薄水铝石、氢氧化铝粉、硝酸铝、碳酸铝和柠檬酸铝等；所述氧化硅的前驱体包括但不限于硅溶胶、白炭黑和二氧化硅等；所述氧化镁的前驱体包括但不限于氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁等；所述氧化钙的前驱体包括但不限于氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙等；所述氧化锆前驱体包括但不限于氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆等；所述氧化钛的前驱体包括但不限于氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛和氧化钛等。

优选地，在步骤（1c）中，所述第一无机耐火组分的用量使得在所述第一催化剂中，以所述第一催化剂的干基重量为基准，所述第一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%。

优选地，在步骤（1b）中，当所述有机组分仅包含羧酸时，所用羧酸的重量与所述第一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，所用羧酸的重

量与所述第一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第一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 5 0.005-0.03:1, 优选为约 0.01-0.02:1。

根据本发明, 在所述第一浸渍溶液中引入羧酸类物质可保护加氢脱硫催化活性组分, 同时还能够促进催化剂的成型, 而进一步引入醇则可更有效地保护加氢脱硫催化活性组分, 从而有效提高第一催化剂的性能。

10 优选地, 为了进一步提高最终制备的第一催化剂的性能, 所用氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径不小于 10 nm。更优选地, 所述前驱体中孔径在 2-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不大于约 15%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例不小于约 75%。

15 根据本发明, 为了进一步提高配制的第一浸渍溶液中加氢脱硫催化活性组分的前驱体的溶解性, 提高最终制备的第一催化剂的性能, 在所述第一浸渍溶液的配制过程中还优选加入含磷化合物, 所述含磷化合物优选为含磷的无机酸, 进一步优选为磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。进一步优选地, 所述含磷化合物的用量使得最终制备的第一催化剂中, 以干基重量为基准且以 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%, 更优选约 2-8 重量%。

25 根据本发明, 在配制所述第一浸渍溶液时, 所述催化活性组分的前驱体、有机组分包括有机羧酸和任选的有机醇化合物、以及任选的含磷化合物的加入顺序并没有特别的要求。在一种优选实施方式中, 在配制第一浸渍溶液时, 首先将所述醇化合物与分别含第 VIB 族金属元素和含 VIII 族金属元素的前驱体加入含磷化合物的水溶液中, 然后在约 40-100℃下搅拌约 1-8h, 直到全部溶解。最后再加入有机羧酸, 直到有机羧酸全部溶解。

30 根据本发明, 步骤 (1a) 中, 所述焙烧的条件可以在较宽的范围内进行选择, 优选地, 所述焙烧温度为约 300-900℃, 优选为约 400-700℃; 焙烧时间为约 1-15h, 优选为约 3-8h。

根据本发明，步骤（1c）中，所述干燥的条件可以在较宽的范围
内进行选择，优选地，干燥温度为约 50-250℃，优选为约
100-200℃；干燥时间为约 2-10h，优选为约 3-8h。

根据本发明，所述第一催化剂可以采用现有的各种成型方法成
5 型，例如可以是挤条成型，也可以是滚球成型。所述挤条成型的方式
可以参照现有技术进行，将待挤条成型的第一无机耐火组分与含金属
组分的第一浸渍溶液混合均匀后挤出成所需形状，如圆柱形、三叶草
形、四叶草形、蜂窝形等。

本发明在第一催化剂的制备中，通过在挤出成型之前将载体的前
10 驱体进行焙烧，一方面热处理可以减少载体前驱体粒子中羟基数量，
降低孔道缩合的几率，增加催化剂的孔径。第二方面，成型后的催化
剂不需要用较高的温度进行处理，载体孔壁不需要进行过多的缩合，
提高了载体的利用率。第三方面，在成型前对载体前驱体进行热处
理，部分次级粒子也会发生缩合，这会导致形成的氧化铝粒子的大小
15 趋于单一，成型后的催化剂中孔道将更加均匀，有利于反应物的扩
散。当与由常规方法获得的载体制备的催化剂组合使用时，特别是针
对较重和较为劣质的油品，更为有效。

本发明在第一催化剂的制备中，将部分加氢脱硫催化活性组分，
优选部分第 VIII 族金属的前驱体混入载体前驱体中，通过焙烧而形成
20 无机耐火粉末；然后，再将包含剩余活性金属前驱体的浸渍溶液与无
机耐火粉末混合，从而提高了催化剂中活性组分的含量，提升了催化
剂的加氢精制性能。

进一步的，本发明的第一催化剂的制备流程较短，可以较大地节
省制备成本和制备时间。另一方面，第一催化剂的制备中无需加入胶
25 溶剂硝酸和助剂挤田菁粉，减少了有害物质（如 NO_x）的排放，降低
了物质成本和环保成本，实现了催化剂的绿色制造。

此外，通过上述步骤制备的第一催化剂的孔径尺寸分别集中在
2-40 nm 之间和 100-300 nm 之间，其中孔径尺寸在 100-300 nm 范围的
孔道可以为反应物的扩散提供的较大的场所，促进了反应物与活性中
30 心的可接近性，从而提高第一催化剂的性能。

此外，在本发明的加氢精制催化剂体系的制备方法中，由于所述
第一催化剂中的第一无机耐火组分经过焙烧处理，因此所述第一无机

耐火组分和第一催化剂的 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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，
5 的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。这些氧化物和金属氧化物的 XRD 特征峰可以参照它们的标准 XRD 图谱。

第二催化剂的制备

如上所述，本发明的所述第二催化剂的制备包括以下步骤：

10 (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；以及

15 (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。

根据本发明，所述第三加氢脱硫催化活性组分前驱体可以选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素的前驱体，优选包含至少一种第 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 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体的用量使得，以第二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 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%。进一步优选地，所述第 VIII 族金属元素选自铁、钴、镍、钨、铈和钼中的
20 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。

根据本发明，在所述第三加氢脱硫催化活性组分的前驱体中，所述铁元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铁、氧化铁、碱式碳酸铁和乙酸铁中的一种或多种；所述钴元素的前驱体可以包括但不限于硝酸
30 钴、碱式碳酸钴、乙酸钴和氧化钴中的一种或多种；所述镍元素的前驱体可以包括但不限于硝酸镍、碱式碳酸镍、乙酸镍和氧化镍中的一种或多种；所述钨元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钨、乙酸钨、

氧化钨和氢氧化钨中的一种或多种；所述铈元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铈、氢氧化铈和氧化铈中的一种或多种；所述钡元素的前驱体可以包括但不限于硝酸钡、氧化钡和氢氧化钡中的一种或多种；所述铬元素的前驱体可以包括但不限于硝酸铬、氧化铬、氢氧化铬和醋酸铬中的一种或多种；所述钼元素的前驱体可以包括但不限于七钼酸铵、钼酸铵、磷钼酸铵和氧化钼中的一种或多种；所述钨元素的前驱体可以包括但不限于偏钨酸铵、乙基偏钨酸铵和氧化钨中的一种或多种。

在步骤（2c）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%。所述第二无机耐火组分优选为氧化铝，氧化铝与活性组分的作用力较强，从而保证了活性组分的高度分散，在较低活性组分含量的情况下产生较多数量的活性中心，从而提高第二催化剂的性能。

在步骤（2a）中，所述氧化铝前驱体可以为拟薄水铝石、氢氧化铝粉、硝酸铝、碳酸铝和柠檬酸铝等中的一种或多种。优选地，所述氧化铝前驱体为拟薄水铝石粉，更优选所述拟薄水铝石粉的比表面积为约 $250-450\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为约 $280-400\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为约 $0.85-1.4\text{mL/g}$ ，优选为约 $0.9-1.2\text{mL/g}$ 。进一步优选地，所述步骤（2a）的制备条件使所得第二无机耐火组分（优选氧化铝载体）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 的孔体积占总孔体积的约 85-95%，其余孔的孔径在 40-100 nm 范围，不含孔径在 100 nm 以上的孔。

根据本发明，在步骤（2b）中，在所述第二浸渍溶液中引入选自羧酸和醇的有机组分可以促进活性组分的分散，增加活性中心的数量，进而提高催化剂的性能。优选地，所述有机组分的用量使得其与第二催化剂中第 VIII 族元素的摩尔比为约 0.5-8，优选为约 1-5。所述羧酸和醇的具体选择如上文对第二催化剂的描述中所述，在此不再赘述。

根据本发明，为了进一步提高第二浸渍溶液中加氢脱硫催化活性组分的前驱体的溶解性，提高最终制备的第二催化剂的性能，在所述

第二浸渍溶液的配制过程中还优选加入含磷化合物。所述含磷化合物优选为含磷的无机酸，进一步优选为磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。进一步优选地，所述含磷化合物的用量使得最终制备的第二催化剂中，以干基重量为基准且以 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%，更优选约 2-8 重量%。

根据本发明，在配制所述第二浸渍溶液时，所述催化活性组分的前驱体、选自羧酸和醇的有机组分、以及任选的含磷化合物的加入顺序并没有特别的要求。在一种优选实施方式中，在配制第二浸渍溶液时，将醇化合物与分别含第 VIB 族金属元素和含 VIII 族金属元素的前驱体加入含磷化合物的水溶液中，然后在约 40-100℃ 下搅拌约 1-8 h，直到全部溶解。

根据本发明，步骤 (2a) 中，所述焙烧的条件可以在较宽的范围内进行选择，优选地，焙烧温度为约 400-1000℃，优选为约 500-800℃；焙烧时间为约 1-15h，优选为约 3-8h。

根据本发明，步骤 (2a) 中，所述干燥的条件可以在较宽的范围内进行选择，优选地，干燥温度为约 50-250℃，优选为约 100-200℃；干燥时间为约 2-10h，优选为约 3-8h。

根据本发明，步骤 (2a) 中，所述助挤剂可以为田菁粉、甲基纤维素和淀粉中的一种或多种。所述胶溶剂可以为硝酸、柠檬酸和醋酸中的一种或多种。

根据本发明，所述第二催化剂可以采用现有的各种成型方法成型，例如可以是挤条成型，也可以是滚球成型。所述挤条成型的方式可以参照现有技术进行，将待挤条成型的无机耐火组分与含金属组分的浸渍溶液混合均匀后挤出成所需形状，如圆柱形、三叶草形、四叶草形、蜂窝形等。

本发明的第二催化剂的制备过程中仅使用了少量的活性金属组分，并且加入了有机组分，使得活性组分高度分散，从而充分利用了活性金属，使催化剂达到较高的活性，并大幅度降低了催化剂的成本。

此外，通过上述步骤制备的第二催化剂的孔径尺寸集中在 2-100 nm，且平均孔径也较大 (6-20 nm)，可以达到促进反应物与活性中心可接近性的目的。

在第五方面，本发明提供了通过本发明方法制备的加氢精制催化剂。

在第六方面，本发明提供了通过本发明方法制备的加氢精制催化剂体系。

5 在第七方面，本发明提供了根据本发明的加氢精制催化剂或通过本发明方法制备的加氢精制催化剂在馏分油加氢精制中的应用。

在第八方面，本发明提供了根据本发明的加氢精制催化剂体系或通过本发明方法制备的加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

10 本发明提供的加氢精制催化剂和加氢精制催化剂体系、以及通过本发明方法制备的加氢精制催化剂和加氢精制催化剂体系特别适用于硫含量为 5000-30000 ppm，氮含量为 50-3000 ppm，芳烃含量为 20-80 重量%的馏分油的加氢精制。如下文记载的实施例所证实的，在 340℃下，对硫含量为 9100 ppm、氮含量为 532 ppm、芳烃含量为 55
15 重量%的馏分油采用本发明的加氢精制催化剂或加氢精制催化剂体系进行加氢处理，硫含量能够降低至 15 ppm 以下，氮含量降低至 5.5 ppm 以下，脱硫率高达 99.8%以上，脱氮率高达 99.0%以上，芳烃含量降低至 38.5 重量%以下，脱芳烃率可高达 30%。

在第九方面，本发明提供了一种馏分油的加氢精制方法，包括如下
20 下步骤：

对本发明的加氢精制催化剂或者根据本发明方法制备得到的加氢精制催化剂进行硫化；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进行接触。

25 在第十方面，本发明提供了一种馏分油的加氢精制方法，包括如下步骤：

对本发明的加氢精制催化剂体系或者根据本发明方法制备得到的加氢精制催化剂体系进行硫化；然后

30 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体系进行接触。

根据本发明，所述加氢精制催化剂和加氢精制催化剂体系的硫化条件可以为已知的用于硫化加氢精制催化剂的条件。例如，硫化压力

为约 0.1-15MPa，体积空速为约 $0.5-20\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比为约 100-2000:1。硫化方式没有特别限制，可以为干法硫化或湿法硫化。

根据本发明，所述加氢脱硫的条件可以为已知的使用加氢精制催化剂进行加氢脱硫的条件。例如，压力为约 0.1-8MPa，温度为约 260-410℃，体积空速为约 $0.5-10\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比为约 200-1000:1。

在某些特别优选的实施方式中，本申请提供了如下技术方案：

A1、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，

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%，且孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 0.5-30%，

优选地，所述无机耐火组分在负载所述第二加氢脱硫催化活性组分和有机组分之前经过焙烧处理，所述焙烧优选在如下条件下进行：焙烧温度为约 300-900℃，优选为约 400-700℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h。

A2、根据项目 A1 所述的加氢精制催化剂，其中所述第一加氢脱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，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、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。

A3、根据项目 A2 所述的加氢精制催化剂，其中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，其含量为所述催化剂中第 VIII 族金属元素总含量的约 60-90%。

- 5 A4、根据前述项目中任一项所述的加氢精制催化剂，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 75-90%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 5-15%；

优选地，所述加氢精制催化剂为成型催化剂，所述加氢精制催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形；

- 10 优选地，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%。

- A5、根据前述项目中任一项所述的加氢精制催化剂，其中以催化
15 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%。

A6、根据前述项目中任一项所述的加氢精制催化剂，其中：

- 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
20 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；

- 25 优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 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。

- A7、根据前述项目中任一项所述的加氢精制催化剂，其中当所述有机组分同时包含羧酸和醇时，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
30 的比值为约 0.005-0.03:1，优选为约 0.01-0.02:1；

优选地，所述醇选自 C₁₋₁₈ 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。

A8、根据前述项目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 1-8 重量%。

5 A9、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混合并焙烧，得到无机耐火组分；

10 (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。

15 A10、根据项目 A9 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；

20 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%；

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

A11、根据项目 A10 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%。

30 A12、根据项目 A9 至 A11 中任一项所述的方法，其中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%。

A13、根据项目 A9 至 A12 中任一项所述的方法，其中：

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
5 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；

10 优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 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。

A14、根据项目 A9 至 A13 中任一项所述的方法，其中当所述有机
组分同时包含羧酸和醇时，步骤（2）中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
15 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，所述醇选自 C₁₋₁₈ 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。

A15、根据项目 A9 至 A14 中任一项所述的方法，其中步骤（2）
20 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 P₂O₅ 计，磷元素的含量为约 0.8-10 重量%，优选约 1-8 重量%；

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。

25 A16、根据项目 A9 至 A15 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℃，优选为约 400-800℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h。

A17、根据项目 A9 至 A16 中任一项所述的方法，其中在步骤（3）
中，所述干燥在如下条件下进行：干燥温度为约 50-250℃，优选为约
30 100-200℃；干燥时间为 2-10 h，优选为约 3-8 h。

A18、根据项目 A9 至 A17 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约 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%。

A19、通过根据项目 A9 至 A18 中任一项所述的方法制备得到的加氢精制催化剂。

A20、根据项目 A1 至 A8 和 A19 中任一项所述的加氢精制催化剂在馏分油加氢精制中的应用。

A21、根据项目 A20 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为约 5000-30000 ppm，氮含量为约 50-3000 ppm，芳烃含量为约 20-80 重量%。

A22、一种馏分油的加氢精制方法，包括如下步骤：

对根据项目 A1 至 A8 和 A19 中任一项所述的加氢精制催化剂进行硫化；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进行接触。

A23、一种加氢精制催化剂体系，包含位于第一催化剂床层内的第一催化剂和位于第二催化剂床层内的第二催化剂，其中：

所述第一催化剂包含：

第一无机耐火组分，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；

负载在第一无机耐火组分上的第二加氢脱硫催化活性组分；和
负载在第一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，

优选地，在 400℃焙烧 3h 后测定，所述第一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%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 0.5-30%，

5 优选地，所述第一无机耐火组分在负载所述第二加氢脱硫催化活性组分和有机组分之前经过焙烧处理，所述焙烧优选在如下条件下进行：焙烧温度为约 300-900℃，优选为约 400-700℃；焙烧时间为约 1-15 h，优选为约 3-8 h；

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。

A24、根据项目 A23 所述的加氢精制催化剂体系，其中：

15 在所述第一催化剂中，所述第一加氢脱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；

20 优选地，以所述第一催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，所述第一催化剂中第 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 族金属元素的含量为约 35-75 重量%，优选为约 40-65 重量%；和/或

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；

25 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%；

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

A25、根据项目 A24 所述的加氢精制催化剂体系，其中在所述第

一催化剂中，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，其含量为所述第一催化剂中第 VIII 族金属元素总含量的约 60-90%。

A26、根据项目 A23 至 A25 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中：

在所述第一催化剂中，孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 75-90%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的约 5-15%，且孔径在 2-4 nm 范围的孔体积不超过总孔体积的约 10%；

优选地，所述第一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；和/或

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，所述第一催化剂和所述第二催化剂分别为成型催化剂体系，所述第一催化剂的形状和所述第二催化剂的形状各自独立地选自圆柱形、三叶草形、四叶草形和蜂窝形。

A27、根据项目 A23 至 A26 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中：

在所述第一催化剂中，以第一催化剂的干基重量为基准，所述第一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%；和/或

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%。

A28、根据项目 A23 至 A27 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中：

在所述第一催化剂中，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第一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第一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；

优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 的苯基酸、柠

柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、酒石酸及其组合。

A29、根据项目 A23 至 A28 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中：

在所述第一催化剂中，当所述有机组分同时包含羧酸和醇时，所述醇的摩尔含量与所述第一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；和/或

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的 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，所述第一催化剂和第二催化剂中的所述羧酸独立地选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 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；

15 优选地，所述第一催化剂和第二催化剂中的所述醇独立地选自 C₁₋₁₈ 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。

A30、根据项目 A23 至 A29 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中所述第一催化剂还包含磷元素，以第一催化剂的干基重量为基准并以 P₂O₅ 计，所述磷元素的含量为约 0.8-10 重量%，优选约 1-8 重量%；和/或

20 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 P₂O₅ 计，所述磷元素的含量为约 0.8-10 重量%，优选约 1-8 重量%。

A31、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位于第一催化剂床层内的第一催化剂和位于第二催化剂床层内的第二催化剂，所述方法包括：

(1) 制备所述第一催化剂，包括以下步骤：

(1a) 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混合并焙烧，得到第一无机耐火组分；

30 (1b) 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，得到第一浸渍溶液，其中所述有机组分包含羧酸和任选的醇；

(1c)将所述第一无机耐火组分与所述第一浸渍溶液混合,将所得混合物成型并干燥,得到所述第一催化剂;

(2)制备所述第二催化剂,包括以下步骤:

(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;

(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。

A32、根据项目 A31 所述的方法,其中:

在步骤(1)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第一催化剂中,以第一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%;和/或

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

种。

A33、根据项目 A32 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至少一种第 VIII 族金属元素的前驱体，其用量为所述第一催化剂制备中所用第 VIII 族金属元素前驱体的总用量的约 5 60-90%。

A34、根据项目 A31 至 A33 中任一项所述的方法，其中在步骤(1)中，所述第一无机耐火组分的用量使得在所述第一催化剂中，以所述第一催化剂的干基重量为基准，所述第一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%；和/或

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%。

A35、根据项目 A31 至 A34 中任一项所述的方法，其中：

15 在步骤(1b)中，当所述有机组分仅包含羧酸时，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，所用羧酸的重量与所述第一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的比值为约 0.002-0.1:1，优选为约 0.02-0.06:1；

20 优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 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。

A36、根据项目 A31 至 A35 中任一项所述的方法，其中在步骤(1b)中，当所述有机组分同时包含羧酸和醇时，所述醇的摩尔用量与所述第一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的比值为约 0.005-0.03:1，优选为约 0.01-0.02:1；和/或

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；

30 优选地，步骤(1b)和步骤(2b)中所用的羧酸独立地选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 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（1b）和步骤（2b）中所用的醇独立地选自 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。

A37、根据项目 A31 至 A36 中任一项所述的方法，其中在步骤
5 （1b）中，所述含磷化合物的用量使得，以所述第一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%；和/或

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%，
10 优选约 1-8 重量%；

优选地，步骤（1b）和步骤（2b）中所用的含磷化合物独立地选自磷酸、次磷酸、磷酸铵、磷酸二氢铵及其组合。

A38、根据项目 A31 至 A37 中任一项所述的方法，其中：

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

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。

20 A39、根据项目 A31 至 A38 中任一项所述的方法，其中在步骤（1c）和步骤（2c）中，所述干燥各自独立地在如下条件下进行：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。

A40、根据项目 A31 至 A39 中任一项所述的方法，其中所述氧化
25 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
30 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约 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%。

A41、根据项目 A31 至 A40 中任一项所述的方法，其中在步骤 5 (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，不存在孔径为 100 nm 以上的孔。

10 A42、通过根据项目 A31 至 A41 中任一项所述的方法制备得到的加氢精制催化剂体系。

A43、根据项目 A23 至 A30 和 A42 中任一项所述的加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

A44、根据项目 A43 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为 15 约 5000-30000 ppm，氮含量为约 50-3000 ppm，芳烃含量为约 20-80 重量%。

A45、一种馏分油的加氢精制方法，包括如下步骤：

对根据项目 A23 至 A30 和 A42 中任一项所述的加氢精制催化剂体系进行硫化；然后

20 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体系进行接触。

A46、根据项目 A1-A8 和 A19 中任一项所述的加氢精制催化剂，其中所述无机耐火组分和所述加氢精制催化剂的 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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

A47、根据项目 A9 至 A18 中任一项所述的方法，其中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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，

的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

A48、根据项目 A23 至 A30 和 A42 中任一项所述的加氢精制催化剂体系，其中所述第一无机耐火组分和第一催化剂的 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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

A49、根据项目 A31 至 A41 中任一项所述的方法，其中所得第一无机耐火组分和第一催化剂的 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，其优选选自第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素中至少一种，的氧化物的 XRD 特征峰相对应的特征峰。

B1、一种加氢精制催化剂，其特征在于，该催化剂包含无机耐火组分、加氢脱硫催化活性组分、醇和羧酸；

其中所述无机耐火组分包含氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中的至少一种和部分加氢脱硫催化活性组分；

所述催化剂具有孔径分别在 2-40nm 和 100-300nm 范围的孔，其中孔径在 2-40nm 的孔体积占总孔体积的 60-95%，孔径在 100-300nm 的孔体积占总孔体积的 0.5-30%。

B2、根据项目 B1 所述的加氢精制催化剂，其中所述加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

其中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 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；

所述第 VIII 族金属元素优选选自铁、钴、镍、钨、铈和钡中的至少一种，所述第 VIB 族金属元素优选选自铬、钼和钨中的至少一种。

B3、根据项目 B2 所述的加氢精制催化剂，其中所述部分加氢脱硫催化活性组分为部分第 VIII 族金属元素，所述部分第 VIII 族金属元素的含量为第 VIII 族金属元素总含量的 60-90%。

B4、根据项目 B1 或 B2 所述的加氢精制催化剂，其中孔径在 2-40nm 的孔体积占总孔体积的 75-90%，孔径在 100-300nm 的孔体积占总孔体积的 5-15%；

优选地，所述催化剂为成型催化剂，所述催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形；

优选地，所述加氢精制催化剂的比表面积为 70-200m²/g，孔体积为 0.15-0.6mL/g，平均孔径为 5-25nm；

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 10%。

10 B5、根据项目 B1 至 B4 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中以催化剂的干基重量为基准，所述无机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%。

B6、根据项目 B1 至 B5 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中所述羧酸的含量与无机耐火组分的干基重量比为 0.002-0.1:1，优选为 15 0.02-0.06:1；

优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

B7、根据项目 B1 至 B5 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中所述醇的摩尔数与所述无机耐火组分的干基重量比为 0.005-0.03:1，优选为 20 0.01-0.02:1；

优选地，所述醇选自 C₁₋₁₈ 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、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

B8、根据项目 B1 所述的加氢精制催化剂，其中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 P₂O₅ 计，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%。

B9、一种加氢精制催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括：

(1) 将氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的前驱体与部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合并焙烧，得到无机耐火组分；

(2) 将醇、羧酸以及剩余加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，

得到浸渍溶液;

(3) 将所述无机耐火组分和所述浸渍溶液混合, 将得到的混合物成型并干燥, 得到所述加氢精制催化剂。

B10、根据项目 B9 所述的方法, 其中所述加氢脱硫催化活性组分
5 前驱体为第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体;

其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素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 族金属元素的含量为 15-35 重量%, 优选为 20-30 重量%; 第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%, 优选为 40-65 重量%;
10 量%;

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

B11、根据项目 B10 所述的方法, 其中所述部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体为部分第 VIII 族金属元素的前驱体, 所述部分第 VIII
15 族金属元素的前驱体的用量为第 VIII 族金属元素的前驱体的总用量的 60-90%。

B12、根据项目 B9 至 B11 中任意一项所述的方法, 其中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, 所述无机耐火组分的含量为 5-40 重量%, 优选
20 为 10-30 重量%。

B13、根据项目 B9 至 B12 中任意一项所述的方法, 其中在步骤 (2) 中, 所述羧酸的用量与无机耐火组分的干基重量比为 0.002-0.1:1, 优选为 0.02-0.06:1;

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、马来酸和酒石酸等中的至少一种。
25

B14、根据项目 B9 至 B12 中任意一项所述的方法, 其中所述醇的摩尔量与所述无机耐火组分的干基重量比为 0.005-0.03:1, 优选为 0.01-0.02:1;

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、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。
30

B15、根据项目 B9 所述的方法, 其中步骤 (2) 得到的浸渍溶液中

还包含含磷物质，所述含磷物质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，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；

5 优选地，所述含磷物质选自磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。

B16、根据项目 B9 所述的方法，其中步骤(1)中，所述焙烧的条件包括：焙烧的温度为 300-900℃，优选为 400-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h。

10 B17、根据项目 B9 所述的方法，其中步骤(3)中，所述干燥的条件包括：干燥的温度为 50-250℃，优选为 100-200℃；干燥的时间为 2-10h，优选为 3-8h。

15 B18、根据项目 B9 所述的方法，其中所述氧化硅前驱体为硅溶胶、白炭黑和二氧化硅中的至少一种；所述氧化镁前驱体为氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁中的至少一种；所述氧化钙的前驱体为氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙中的至少一种；所述氧化锆前驱体为氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆中的至少一种；所述氧化钛的前驱体为氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛和氧化钛中的至少一种；

20 优选地，所述氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径均不小于 10nm，孔径为 2-6nm 的孔体积占总孔体积的比例均不大于 15%，孔径为 6-40nm 的孔体积占总孔体积的比例均不小于 75%。

B19、项目 B9 至 B18 中任意一项所述的方法制备的加氢精制催化剂。

25 B20、项目 B1 至 B8 和 B19 中任意一项所述的加氢精制催化剂在馏分油加氢精制中的应用。

B21、根据项目 B20 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为 5000-30000 ppm，氮含量为 50-3000 ppm，芳烃含量为 20-80 重量%。

30 B22、一种馏分油的加氢精制方法，其特征在于，该方法包括：将项目 B1 至 B8 和 B19 中任意一项所述的加氢精制催化剂进行硫化，然后通入待加氢脱硫馏分油，使待加氢脱硫馏分油在加氢脱硫条件下与所述硫化后加氢精制催化剂进行接触。

C1、一种加氢精制催化剂体系，其特征在于，该加氢精制催化剂体系包括第一催化剂床层和第二催化剂床层；

其中所述第一催化剂床层中包含的第一催化剂包含第一无机耐火组分、第一加氢脱硫催化活性组分、醇和羧酸；其中所述第一无机耐火组分包含氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中的至少一种和一部分第一加氢脱硫催化活性组分；

所述第一催化剂具有孔径分别在 2-40nm 和 100-300nm 范围的孔，其中孔径在 2-40nm 的孔体积占总孔体积的 60-95%，孔径在 100-300nm 的孔体积占总孔体积的 0.5-30%；

其中所述第二催化剂床层中包含的第二催化剂包含第二无机耐火组分、第二加氢脱硫催化活性组分和醇；其中所述第二无机耐火组分为氧化铝；所述第二催化剂的孔径尺寸集中在 2-100nm；

其中所述第一催化剂与第二催化剂的体积比为 1:1-8。

C2、根据项目 C1 所述的加氢精制催化剂，其中

在第一催化剂中，所述第一加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

其中以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；和/或

在第二催化剂中，所述第二加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

其中以第二催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%，优选为 2-6 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%，优选为 15-30 重量%；

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，所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

C3、根据项目 C2 所述的加氢精制催化剂，其中在第一催化剂中，所述部分第一加氢脱硫催化活性组分为部分第 VIII 族金属元素，所述部分第 VIII 族金属元素的含量为第 VIII 族金属元素总含量的 60-90%。

C4、根据项目 C1 或 C2 所述的加氢精制催化剂，其中

在第一催化剂中，孔径在 2-40nm 的孔体积占总孔体积的 75-90%，孔径在 100-300nm 的孔体积占总孔体积的 5-15%，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积不超过总孔体积的 10%；

优选地，所述第一催化剂的比表面积为 70-200m²/g，孔体积为 5 0.15-0.6mL/g，平均孔径为 5-25nm；和/或

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

优选地，所述第一催化剂和第二催化剂分别为成型催化剂体系，所述第一催化剂的形状和第二催化剂的形状各自独立的选自圆柱形、
10 三叶草形、四叶草形和蜂窝形。

C5、根据项目 C1 至 C4 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中在第一催化剂中，以第一催化剂的干基重量为基准，所述第一无机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%；和/或

在第二催化剂中，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 60-85 重量%，优选为 70-80 重量%。
15

C6、根据项目 C1 至 C5 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中在第一催化剂中，所述羧酸的含量与第一无机耐火组分的干基重量比为 0.002-0.1:1，优选为 0.02-0.06:1；

优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、和酒石酸等中的至少一种。
20

C7、根据项目 C1 至 C5 中任意一项所述的加氢精制催化剂，其中在第一催化剂中，所述醇的摩尔数与所述第一无机耐火组分的干基重量比为 0.005-0.03:1，优选为 0.01-0.02:1；和/或

在第二催化剂中，所述醇与第二催化剂中包含的第 VIII 族元素的摩尔比为 0.5-8，优选为 1-5；
25

优选地，所述醇选自 C₁₋₁₈ 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、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

C8、根据项目 C1 所述的加氢精制催化剂，其中所述第一催化剂还包含磷元素，以第一催化剂的干基重量为基准并以 P₂O₅ 计，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；和/或
30

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 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%。

C9、一种加氢精制催化剂体系的制备方法，该加氢精制催化剂体系包括第一催化剂床层和第二催化剂床层，其特征在于，该方法包
5 括：

(1) 制备第一催化剂床层中包含的第一催化剂，包括以下步骤：

(1a) 将氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的前驱体与部分第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合并第一焙烧，得到第一无机耐火组分；

10 (1b) 将醇、羧酸以及剩余第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，得到第一浸渍溶液；

(1c) 将所述第一无机耐火组分和所述第一浸渍溶液混合，将得到的混合物成型并干燥，得到所述第一催化剂；

(2) 制备第二催化剂床层中包含的第二催化剂，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，并将所得混合物依次进行成型、干燥和第二焙烧，制备得到氧化铝载体；

(2b) 将醇以及第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，得到第二浸渍溶液；

20 (2c) 将所述第二浸渍溶液与氧化铝载体混合后干燥，得到所述第二催化剂；

(3) 将所述第一催化剂和第二催化剂按照体积比为 1:1-8 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。

C10、根据项目 C9 所述的方法，其中

25 在步骤 (1) 中，所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体为第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体；

其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体的用量使得在所述第一催化剂中，以第一催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；和/或
30

在步骤 (2) 中，所述第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体为第

VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体;

其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素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, 第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%, 优选为 2-6 重量%; 第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%, 优选为 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, 所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

C11、根据项目 C10 所述的方法, 其中在步骤 (1a) 中, 所述部分第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体为部分第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体, 所述部分第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体的用量为第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体总用量的 60-90%。

C12、根据项目 C9 至 C11 中任意一项所述的方法, 其中在步骤 (1) 中, 所述第一无机耐火组分的用量使得在所述第一催化剂中, 以所述第一催化剂的干基重量为基准, 所述第一无机耐火组分的含量为 5-40 重量%, 优选为 10-30 重量%; 和/或

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 60-85 重量%, 优选为 70-80 重量%。

C13、根据项目 C9 至 C12 中任意一项所述的方法, 其中在步骤 (1) 中, 所述羧酸的用量与第一无机耐火组分的干基重量比为 0.002-0.1:1, 优选为 0.02-0.06:1;

优选地, 所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸、和酒石酸等中的至少一种。

C14、根据项目 C9 至 C12 中任意一项所述的方法, 其中在步骤 (1) 中, 所述醇的摩尔量与第一所述无机耐火组分的干基重量比为 0.005-0.03:1, 优选为 0.01-0.02:1; 和/或

在步骤 (2) 中, 所述醇与第二催化剂制备中第 VIII 族元素的摩尔比为 0.5-8, 优选为 1-5;

优选地, 所述醇选自 C₁₋₁₈ 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、山梨醇和三羟甲基乙烷中的至少一种。

C15、根据项目 C9 所述的方法，其中所述第一浸渍溶液中还包含含磷物质，所述含磷物质的用量使得以所述第一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 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；和/或

所述第二浸渍溶液中还包含含磷物质，所述含磷物质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，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；

10 优选地，所述含磷物质选自磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。

C16、根据项目 C9 所述的方法，其中

所述第一焙烧的条件包括：焙烧的温度为 300-900℃，优选为 400-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h；和/或

15 所述第二焙烧的条件包括：焙烧的温度为 400-1000℃，优选为 500-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h。

C17、根据项目 C9 所述的方法，其中步骤 (1c) 和步骤 (2a) 中，所述干燥的条件各自独立地包括：干燥的温度为 50-250℃，优选为 100-200℃；干燥的时间为 2-10h，优选为 3-8h。

20 C18、根据项目 C9 所述的方法，其中所述氧化硅前驱体为硅溶胶、白炭黑和二氧化硅中的至少一种；所述氧化镁前驱体为氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁中的至少一种；所述氧化钙的前驱体为氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙中的至少一种；所述氧化锆前驱体为氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆中的至少一种；所述氧化钛的前驱体为氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛和氧化钛中的至少一种；

25 优选地，所述氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径均不小于 10nm，孔径为 2-6nm 的孔体积占总孔体积的比例均不大于 15%，孔径为 6-40nm 的孔体积占总孔体积的比例均不小于 75%。

30 C19、根据项目 C9 所述的方法，其中步骤 (2a) 中，制备所述氧化铝载体的条件使得，在所述氧化铝载体中，孔径在 2-4 nm 范围的孔

体积占总孔体积的 0-2%，孔径在 4-6nm 的孔体积占总体积 2-15%，孔径在 6-40nm 的孔体积占总体积 85-95%，其余孔的孔径为 40-100nm，不含孔径在 100nm 以上的孔。

5 C20、项目 C9 至 C19 中任意一项所述的方法制备的加氢精制催化剂体系。

C21、项目 C1 至 C8 和 C20 中任意一项所述的加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

C22、根据项目 C21 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为 5000-30000 ppm，氮含量为 50-3000 ppm，芳烃含量为 20-80 重量%。

10 C23、一种馏分油的加氢精制方法，其特征在于，该方法包括：将项目 C1 至 C8 和 C20 中任意一项所述的加氢精制催化剂体系进行硫化，然后通入待加氢脱硫馏分油，使待加氢脱硫馏分油在加氢脱硫条件下与所述硫化后加氢精制催化剂进行接触。

15 D1、一种加氢精制催化剂，其特征在于，该催化剂包含无机耐火组分、加氢脱硫催化活性组分和羧酸；

其中所述无机耐火组分包含氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中的至少一种和部分加氢脱硫催化活性组分；

20 所述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 的孔体积占总孔体积的 60-95%，100-300 nm 的孔体积占总孔体积的 0.5-30%。

D2、根据项目 D1 所述的加氢精制催化剂，其中所述加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

25 其中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 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；

所述第 VIII 族金属元素优选选自铁、钴、镍、钨、铼和钼中的至少一种，所述第 VIB 族金属元素优选选自铬、钼和钨中的至少一种。

30 D3、根据项目 D2 所述的加氢精制催化剂，其中所述部分加氢脱硫催化活性组分为部分第 VIII 族金属元素，所述部分第 VIII 族金属元素的含量为第 VIII 族金属元素总含量的 60-90%。

D4、根据项目 D1 或 D2 所述的加氢精制催化剂，其中孔径在 2-40 nm 的孔体积占总孔体积的 75-90%，孔径在 100-300 nm 的孔体积占总孔体积的 5-15%；

优选地，所述催化剂为成型催化剂，所述催化剂的形状优选为圆柱形、三叶草形、四叶草形或蜂窝形；

优选地，所述加氢精制催化剂的比表面积为 70-200m²/g，孔体积为 0.15-0.6mL/g，平均孔径为 5-25nm；

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 10%。

10 D5、根据项目 D1 至 D4 中任一项所述的加氢精制催化剂，其中以催化剂的干基重量为基准，所述无机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%。

D6、根据项目 D1 至 D5 中任一项所述的加氢精制催化剂，其中所述羧酸的含量与无机耐火组分的干基重量比为 0.1-0.8:1，优选为 15 0.2-0.6:1；

优选地，所述羧酸选自 C₁₋₁₈ 的一元饱和羧酸、C₇₋₁₀ 的苯基酸、柠檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

D7、根据项目 D1 所述的加氢精制催化剂，其中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 P₂O₅ 计，所述磷 20 元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%。

D8、一种加氢精制催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括：

(1) 将氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的前驱体与部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合并焙烧，得到无机 25 耐火组分；

(2) 将羧酸以及剩余加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，得到浸渍溶液；

(3) 将所述无机耐火组分和所述浸渍溶液混合，将得到的混合物成型并干燥，得到所述加氢精制催化剂。

30 D9、根据项目 D8 所述的方法，其中所述加氢脱硫催化活性组分前驱体为第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体；其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体的

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 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；

- 5 所述第 VIII 族金属元素优选选自铁、钴、镍、钨、铈和钇中的至少一种，所述第 VIB 族金属元素优选选自铬、钼和钨中的至少一种。

D10、根据项目 D9 所述的方法，其中所述部分加氢脱硫催化活性组分的前驱体为部分第 VIII 族金属元素的前驱体，所述部分第 VIII 族金属元素的前驱体的用量为第 VIII 族金属元素的前驱体的总用量的
10 60-90%。

D11、根据项目 D8 至 D10 中任一项所述的方法，其中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，所述无机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%。

- 15 D12、根据项目 D8 至 D11 中任一项所述的方法，其中在步骤（2）中，所述羧酸的用量与无机耐火组分的干基重量比为 0.1-0.8:1，优选为 0.2-0.6:1；

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、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

- 20 D13、根据项目 D8 所述的方法，其中步骤（2）得到的浸渍溶液中还包含含磷物质，所述含磷物质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，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；

25 优选地，所述含磷物质选自磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。

D14、根据项目 D8 所述的方法，其中步骤（1）中，所述焙烧的条件包括：焙烧的温度为 300-900℃，优选为 400-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h。

- 30 D15、根据项目 D8 所述的方法，其中步骤（3）中，所述干燥的条件包括：干燥的温度为 50-250℃，优选为 100-200℃；干燥的时间为 2-10h，优选为 3-8h。

D16、根据项目 D7 所述的方法，其中所述氧化硅前驱体为硅溶

胶、白炭黑和二氧化硅中的至少一种；所述氧化镁前驱体为氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁中的至少一种；所述氧化钙的前驱体为氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙中的至少一种；所述氧化锆前驱体为氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆中的至少一种；所述氧化钛的前驱体为氢氧化钛、硝酸钛、醋酸钛和氧化钛中的至少一种；

优选地，所述氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径均不小于 10 nm，孔径为 2-6nm 的孔体积占总孔体积的比例均不大于 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 75%。

D17、项目 D8 至 D16 中任一项所述的方法制备的加氢精制催化剂。

D18、项目 D1 至 D7 和 D17 中任一项所述的加氢精制催化剂在馏分油加氢精制中的应用。

D19、根据项目 D18 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为 5000-30000 ppm，氮含量为 50-3000 ppm，芳烃含量为 20-80 重量%。

D20、一种馏分油的加氢精制方法，其特征在于，该方法包括：将项目 D1 至 D7 和 D17 中任一项所述的加氢精制催化剂进行硫化，然后通入待加氢脱硫馏分油，使待加氢脱硫馏分油在加氢脱硫条件下与所述硫化后加氢精制催化剂进行接触。

E1、一种加氢精制催化剂体系，其特征在于，该加氢精制催化剂体系包括第一催化剂床层和第二催化剂床层；

其中所述第一催化剂床层中包含的第一催化剂包含第一无机耐火组分、第一加氢脱硫催化活性组分和羧酸；其中所述第一无机耐火组分包含氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中的至少一种和部分第一加氢脱硫催化活性组分；

所述第一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 的孔体积占总孔体积的 60-95%，100-300 nm 的孔体积占总孔体积的 0.5-30%；

其中所述第二催化剂床层中包含的第二催化剂包含第二无机耐火组分、第二加氢脱硫催化活性组分和羧酸；其中所述第二无机耐火组

分为氧化铝；所述第二催化剂的孔径尺寸集中在 2-100 nm；

其中所述第一催化剂与第二催化剂的体积比为 1:1-8。

E2、根据项目 E1 所述的加氢精制催化剂，其中

在第一催化剂中，所述第一加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

其中以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；和/或

在第二催化剂中，所述第二加氢脱硫催化活性组分为第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素；

其中以第二催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%，优选为 2-6 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%，优选为 15-30 重量%；

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

E3、根据项目 E2 所述的加氢精制催化剂，其中在第一催化剂中，所述部分第一加氢脱硫催化活性组分为部分第 VIII 族金属元素，所述部分第 VIII 族金属元素的含量为第 VIII 族金属元素总含量的 60-90%。

E4、根据项目 E1 或 E2 所述的加氢精制催化剂，其中

在第一催化剂中，孔径在 2-40 nm 的孔体积占总孔体积的 75-90%，孔径在 100-300 nm 的孔体积占总孔体积的 5-15%，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积不超过总孔体积的 10%；

优选地，所述第一催化剂的比表面积为 70-200m²/g，孔体积为 0.15-0.6mL/g，平均孔径为 5-25nm；和/或

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

优选地，所述第一催化剂和第二催化剂分别为成型催化剂体系，所述第一催化剂的形状和第二催化剂的形状各自独立的选自圆柱形、三叶草形、四叶草形和蜂窝形。

E5、根据项目 E1 至 E4 中任一项所述的加氢精制催化剂，其中

在第一催化剂中，以第一催化剂的干基重量为基准，所述第一无

机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%；和/或

在第二催化剂中，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 60-85 重量%，优选为 70-80 重量%。

E6、根据项目 E1 至 E5 中任一项所述的加氢精制催化剂，其中在
5 第一催化剂中，所述羧酸的含量与第一无机耐火组分的干基重量比为 0.1-0.8:1，优选为 0.2-0.6:1；和/或

在第二催化剂中，所述羧酸与第 VIII 族元素的摩尔比为 0.5-8，优选为 1-5；

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
10 檬酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、马来酸和酒石酸等中的至少一种。

E7、根据项目 E1 所述的加氢精制催化剂，其中所述第一催化剂还包含磷元素，以第一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 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；和/或

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
15 并以 P_2O_5 计，所述磷元素的含量为 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%。

E8、一种加氢精制催化剂体系的制备方法，该加氢精制催化剂体系包括第一催化剂床层和第二催化剂床层，其特征在于，该方法包括：

(1) 制备第一催化剂床层中包含的第一催化剂，包括以下步骤：

20 (1a) 将氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛中至少一种的前驱体与部分第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合并第一焙烧，得到第一无机耐火组分；

(1b) 将羧酸以及剩余第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，得到第一浸渍溶液；

25 (1c) 将所述第一无机耐火组分和所述第一浸渍溶液混合，将得到的混合物成型并干燥，得到所述第一催化剂；

(2) 制备第二催化剂床层中包含的第二催化剂，包括以下步骤：

(2a) 将氧化铝前驱体与助挤剂和胶溶剂混合，并将所得混合物依次进行成型、干燥和第二焙烧，制备得到氧化铝载体；

30 (2b) 将羧酸以及第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体混合，得到第二浸渍溶液；

(2c) 将所述第二浸渍溶液与氧化铝载体混合后干燥，得到所

述第二催化剂；

(3) 将所述第一催化剂和第二催化剂按照体积比为 1:1-8 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。

5 E9、根据项目 E8 所述的方法，其中

在步骤(1)中，所述第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体为第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体；

其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体的用量使得在所述第一催化剂中，以第一催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，第 VIII 族金属元素的含量为 15-35 重量%，优选为 20-30 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 35-75 重量%，优选为 40-65 重量%；和/或

在步骤(2)中，所述第二加氢脱硫催化活性组分的前驱体为第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素的前驱体；

15 其中第 VIII 族金属元素的前驱体和第 VIB 族金属元素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，第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%，优选为 2-6 重量%；第 VIB 族金属元素的含量为 10-35 重量%，优选为 15-30 重量%；

20 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，所述第 VIB 族金属元素选自铬、钼和钨中的至少一种。

E10、根据项目 E9 所述的方法，其中在步骤(1a)中，所述部分第一加氢脱硫催化活性组分的前驱体为部分第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体，所述部分第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体的用量为第一催化剂制备中使用第 VIII 族金属元素的前驱体总用量的 60-90%。

E11、根据项目 E8 至 E10 中任一项所述的方法，其中在步骤(1)中，所述第一无机耐火组分的用量使得在所述第一催化剂中，以所述第一催化剂的干基重量为基准，所述第一无机耐火组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-30 重量%；和/或

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 60-85 重量%，优选为 70-80 重量%。

E12、根据项目 E8 至 E11 中任一项所述的方法，其中在步骤（1）中，所述羧酸和第二无机耐火组分的用量使得所述羧酸的用量与第一无机耐火组分的干基重量比为 0.1-0.8:1，优选为 0.2-0.6:1；和/或

5 在步骤（2）中，所述羧酸与第 VIII 族元素的用量摩尔比为 0.5-8，优选为 1-5；

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、和酒石酸等中的至少一种。

10 E13、根据项目 E8 所述的方法，其中所述第一浸渍溶液中还包含含磷物质，所述含磷物质的用量使得以所述第一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 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；和/或

所述第二浸渍溶液中还包含含磷物质，所述含磷物质的用量使得
15 以所述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 0.8-10 重量%，优选 1-8 重量%；

优选地，所述含磷物质选自磷酸、次磷酸、磷酸铵和磷酸二氢铵中的至少一种。

E14、根据项目 E8 所述的方法，其中

20 所述第一焙烧的条件包括：焙烧的温度为 300-900℃，优选为 400-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h；和/或

所述第二焙烧的条件包括：焙烧的温度为 400-1000℃，优选为 500-800℃；焙烧的时间为 1-15h，优选为 3-8h。

E15、根据项目 E8 所述的方法，其中步骤（1c）和步骤（2a）中，
25 所述干燥的条件各自独立地包括：干燥的温度为 50-250℃，优选为 100-200℃；干燥的时间为 2-10h，优选为 3-8h。

E16、根据项目 E8 所述的方法，其中所述氧化硅前驱体为硅溶胶、白炭黑和二氧化硅中的至少一种；所述氧化镁前驱体为氢氧化镁、硝酸镁、碳酸镁、醋酸镁和氧化镁中的至少一种；所述氧化钙的前驱体为氢氧化钙、碳酸钙、草酸钙、硝酸钙、醋酸钙和氧化钙中的
30 至少一种；所述氧化锆前驱体为氢氧化锆、碳酸锆、硝酸锆、醋酸锆和氧化锆中的至少一种；所述氧化钛的前驱体为氢氧化钛、硝酸钛、

醋酸钛和氧化锆中的至少一种；

优选地，所述氧化硅、氧化镁、氧化钙、氧化锆和氧化钛前驱体的平均孔径均不小于 10 nm，孔径为 2-6nm 的孔体积占总孔体积的比例均不大于 15%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例均
5 不小于 75%。

E17、根据项目 E8 所述的方法，其中步骤（2a）中，制备所述氧化铝载体的条件使得，在所述氧化铝载体中，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的 0-2%，孔径在 4-6nm 的孔体积占总体积 2-15%，孔径在 6-40 nm 的孔体积占总体积 85-95%，其余孔的孔径为 40-100 nm，
10 不含孔径在 100 nm 以上的孔。

E18、项目 E8 至 E17 中任一项所述的方法制备的加氢精制催化剂体系。

E19、项目 E1 至 E7 和 E18 中任一项所述的加氢精制催化剂体系在馏分油加氢精制中的应用。

15 E20、根据项目 E19 所述的应用，其中所述馏分油中的硫含量为 5000-30000 ppm，氮含量为 50-3000 ppm，芳烃含量为 20-80 重量%。

E21、一种馏分油的加氢精制方法，其特征在于，该方法包括：将项目 E1 至 E7 和 E19 中任一项所述的加氢精制催化剂体系进行硫化，然后通入待加氢脱硫馏分油，使待加氢脱硫馏分油在加氢脱硫条
20 件下与所述硫化后加氢精制催化剂进行接触。

实施例

下面通过实施例对本发明做进一步的说明，但并不因此而限制本发明的内容。

25 以下实施例 I-II 系列和对比例 I-II 系列中，催化剂的加氢脱硫性能在 20mL 高压加氢脱硫反应装置上进行测定，直接采用程序升温硫化法将氧化态催化剂转化为硫化态催化剂。硫化条件包括：硫化压力为 6.4MPa，硫化油为含 CS₂ 2%重量的煤油，体积空速为 2h⁻¹，氢油比为 300v/v，首先在 230℃/h 恒温 6h，然后再升温至 360℃硫化 8h，每个阶
30 段的升温速率为 10℃/h。硫化后切换反应原料进行加氢脱硫活性测试，反应原料是硫含量为 9100ppm、氮含量为 532ppm、芳烃含量为 55wt%的高氮高芳烃馏分油。测试条件包括：压力为 6.4MPa，体积空

速为 1.5h^{-1} ，氢油比为 300v/v，反应温度为 340°C 。反应稳定 7 天后分析产物的硫含量。

催化剂的组成根据制备过程中的投料量计算得到。使用硫氮分析仪（赛默飞世尔出品，型号为 TN/TS3000）分析产物中的硫和氮的质量分数，产物中的芳烃含量采用 Thermo Scientific 公司生产的 Antaris II 分析仪通过近红外光谱法分析得到。催化剂的比表面积以及其中的 2-40 nm 孔径范围内的孔分布、孔径和孔体积采用低温氮气吸附法测定（按照 GB/T5816-1995），100-300 nm 孔径范围内的孔分布、孔径和孔体积采用压汞法测定（按照 GB/T21650.1-2008）。催化剂的平均孔径按照圆柱形孔模型进行计算（平均孔径=总孔体积 $\times$ 4000/比表面积）。

在本申请的以下实施例和对比例中，无机耐火组分和催化剂的 XRD 谱图是采用 PANalytical 公司的 EMPYREAN 型号 XRD 衍射仪记录的，其中 2θ 为 $10-70^{\circ}$ ，扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

除非另有说明，以下实施例 I-II 系列和对比例 I-II 系列中，所给出的无机耐火组分的用量（包括与其它组分用量之间的比值）和含量分别是指所述无机耐火组分中除所述加氢脱硫催化活性组分外的其它组分的总用量和总含量。

实施例 I-1

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

（1）将市售白炭黑（购自国药集团化学试剂有限公司，比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7 nm）、碱式碳酸钴（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）粉末混合均匀，然后在 400°C 下焙烧 3h，获得含钴的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴（以氧化钴计）的含量为 22.0 重量%。

（2）将一定量的 MoO_3 （购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）、碱式碳酸钴、丙醇（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）分别加入含磷酸（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的柠檬酸（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯），至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.01，柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.02。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 200℃ 下干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
5 剂。

其中浸渍溶液与所述含钴的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 55.0 重量%，氧化钴的含量为 30.0 重量%， P_2O_5 的含量为 5 重量%，无机耐火组分的含量为 10.0 重量%。

10 催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $93.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.9%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.3%，总孔体积
15 为 0.22mL/g ，平均孔径为 9.5 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 9.3 ppm，氮含量为 1.8 ppm，芳烃为 36.6 wt%。

实施例 I-2

20 本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售白炭黑 (比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7 nm)、碱式碳酸镍 (购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯) 粉末混合均匀，然后在 700℃ 下焙烧 4h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为
25 15.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙二醇 (购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯) 分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的乙酸 (购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯)，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

30 其中乙二醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.015，乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.03。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成

型。经过在 200℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 46.0 重量%，氧化镍的含量为 20.0 重量%， P_2O_5 的含量为 4 重量%，无机耐火组分的含量为 30.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $145m^2/g$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.5% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.6%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 13.2%，总孔体积为 0.36mL/g，平均孔径为 9.9 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 9.8ppm，氮含量为 1.9ppm，芳烃为 34.8 wt%。

实施例 I-3

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220m^2/g$ ，平均孔径为 12.7 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 500℃下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 16.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、丁醇(购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯)分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的酒石酸(购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯)，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丁醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.02，酒石酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.05。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 150℃下干燥 8h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催

化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 47.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%， P_2O_5 的含量为 8.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

5 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $155m^2/g$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.3% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.7%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.4%，总孔体积为 0.31mL/g，平均孔径为 8.0 nm。

10 催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 6.4ppm，氮含量为 0.8ppm，芳烃为 33.5 wt%。

实施例 I-4

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

15 (1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220m^2/g$ ，平均孔径为 12.7 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 600℃下焙烧 8h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 20.0 重量%。

20 (2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵(购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯)、碱式碳酸镍、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的乙酸，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

25 其中乙二醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.012，乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.06。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 300℃下干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

30 其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 22.5 重量%，氧化钨的含量为 22.5%，氧化镍的含量为 27.0 重量%， P_2O_5 的含量为 4.0 重量%，无机耐火组分的含量为 15.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 120m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 76.9% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%)，
5 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 20.3%，总孔体积为 0.26mL/g，平均孔径为 8.7 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 9.1ppm，氮含量为 1.8ppm，芳烃为 36.2 wt%。

10 实施例 I-5

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售氢氧化锆粉 (购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯，比表面积为 180m²/g，平均孔径为 13.3 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 400℃下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

15 其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为 28.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、碱式碳酸镍、丙三醇 (购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯) 分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的己酸 (购自国药集团化学试剂有
20 限公司，分析纯)，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.01，己酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.025。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
25 剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钨的含量为 45.0%，氧化镍的含量为 32.0 重量%，P₂O₅ 的含量为 3.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

30 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 109m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为

85.6%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.8%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 12.3%, 总孔体积为 0.29mL/g, 平均孔径为 10.6 nm。

5 催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 7.5ppm, 氮含量为 0.4ppm, 芳烃为 34.8 wt%。

实施例 I-6

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

10 (1)将市售白炭黑(比表面积为 220m²/g, 平均孔径为 12.7 nm)、硝酸镁(购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 400℃下焙烧 3h, 获得含镍、氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 21.0 重量%。

15 (2)将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍(购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、丙三醇分别加入水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 然后加入一定量的柠檬酸, 至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

20 其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.008, 柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.08。

(3)将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

25 其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%, 氧化镍的含量为 25.0 重量%, 无机耐火组分的含量为 22.0 重量%(其中二氧化硅的含量为 15 重量%, 氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

30 催化剂经 400℃焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 165m²/g, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 87.5%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.7%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.8%, 总孔体积

为 0.32mL/g, 平均孔径为 7.8 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 9.9ppm, 氮含量为 2.1ppm, 芳烃为 37.2 wt%。

5 实施例 I-7

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 I-6 的方法制备催化剂, 不同之处是在步骤 (1) 中引入第 VIII 族和第 VIB 族元素, 总量不变。

(1) 将市售白炭黑(比表面积为 220m²/g, 平均孔径为 12.7 nm)、
10 硝酸镁(购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、偏钨酸铵、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 400℃下焙烧 3 h, 获得含钨、镍、二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

其中偏钨酸铵的用量对应催化剂中钨(以氧化钨计)的含量为 3.0 重量%, 碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为
15 18.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍(购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、丙三醇分别加入水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 然后加入一定量的柠檬酸, 至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

20 其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.008, 柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.08。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

25 其中浸渍溶液与所述含钨、镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%, 氧化镍的含量为 25.0 重量%, 无机耐火组分的含量为 22.0 重量%(其中二氧化硅的含量为 15 重量%, 氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

30 催化剂经 400℃焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 162 m²/g, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为

85.6%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.7%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.3%, 总孔体积为 0.33 mL/g, 平均孔径为 7.9 nm。

5 催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 15.3 ppm, 氮含量为 5.7ppm, 芳烃为 38.9wt%。

实施例 I-8

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 I-2 的方法制备催化剂, 不同之处在于将白炭黑
10 替换成拟薄水铝石粉。

(1) 将市售拟薄水铝石粉(购自中国石化长岭催化剂厂, 比表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.5 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 700°C 下焙烧 4h, 获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为
15 15.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 然后加入一定量的乙酸, 至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙二醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.015, 乙酸
20 质量与无机耐火组分质量的比值为 0.03。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 5h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催
25 化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钼的含量为 46.0 重量%, 氧化镍的含量为 20.0 重量%, P_2O_5 的含量为 4 重量%, 无机耐火组分的含量为 30.0 重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $167\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和
30 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.0%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.9%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.3%, 总孔体积

为 0.37 mL/g, 平均孔径为 8.9 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 28.5ppm, 氮含量为 7.3ppm, 芳烃为 40.1 wt%。

图 1 显示了根据本实施例制备得到的无机耐火组分和加氢精制催
5 化剂的 XRD 谱图, 其中 2θ 在 37.1° 、 43.1° 和 62.6° 的峰对应氧化镍的
特征峰, 2θ 在 45.5° 和 65.8° 的峰对应氧化铝的特征峰。从图中可以看
出, 所得催化剂的 XRD 谱图呈现出与所得无机耐火组分近似的特征谱
峰。

10 对比例 I-1

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7 nm)、碱
式碳酸钴粉末混合均匀, 不经过焙烧步骤, 获得含钴的无机耐火粉
末。其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴(以氧化钴计)的含量为
15 22.0 重量%。然后按照实施例 I-1 的步骤(2)配制浸渍溶液, 并按照
实施例 I-1 的步骤(3)制备催化剂。所得催化剂中无机耐火组分以及
各金属组分的含量与实施例 I-1 得到的催化剂相同。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔
径分布。催化剂的比表面积为 $172\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和
20 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
90.2%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 12.5%),
孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.5%, 总孔体积
为 0.31 mL/g, 平均孔径为 7.2 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为
25 45.6ppm, 氮含量为 8.7ppm, 芳烃为 42.1 wt%。

对比例 I-2

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

将与实施例 I-2 中所用相同的无机耐火材料前驱体、活性组分前
30 驱体以及有机醇和有机羧酸以与实施例 I-2 中相同的用量混合、挤条并
干燥得到催化剂, 所得催化剂中无机耐火组分以及各金属组分的含量
与实施例 I-2 得到的催化剂相同。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 122 m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 91.5%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.2），
5 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.2%，总孔体积为 0.29 mL/g，平均孔径为 9.5 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 60.2ppm，氮含量为 13.5ppm，芳烃为 43.5 wt%。

10 对比例 I-3

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 I-6 的方法制备催化剂，不同之处在于在配制浸渍溶液时不加入有机醇和有机羧酸。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 115 m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 80.3%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.3%），
15 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 19.5%，总孔体积为 0.38 mL/g，平均孔径为 13.2 nm。

20 催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 32.5ppm，氮含量为 6.8ppm，芳烃为 40.3 wt%。

对比例 I-4

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

25 基本按照实施 I-6 的方法制备催化剂，不同之处在于在步骤（1）中不引入第 VIII 族金属元素，第 VIII 族金属元素完全在步骤（2）中引入。

（1）将市售白炭黑（比表面积为 220m²/g，平均孔径为 12.7 nm）、硝酸镁混合均匀，然后在 400℃下焙烧 3h，获得含二氧化硅、氧化镁
30 的无机耐火粉末。

（2）将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、丙三醇分别加入水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的柠檬酸，至完全溶解，

获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.008，柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.08。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成
5 型。经过在 180℃ 下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
剂。

其中浸渍溶液与无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基
重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%，氧
化镍的含量为 25.0 重量%，无机耐火组分的含量为 22.0 重量%(其中二
10 氧化硅的含量为 15 重量%，氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔
径分布。催化剂的比表面积为 178 m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和
100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
92.5%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.8%)，
15 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 4.5%，总孔体积
为 0.30 mL/g，平均孔径为 6.74 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为
37.5ppm，氮含量为 7.6ppm，芳烃为 41.8 wt%。

20 对比例 I-5

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将拟薄水铝石(购自中国石化长岭催化剂厂，比表面积为
300m²/g，平均孔径为 12nm，孔径为 2-6nm 的孔体积占总孔体积的比
例为 8.9%，孔径为 6-40nm 的孔体积占总孔体积的比例为 76.5%)与适
25 量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝
载体前驱体，将前驱体在 120℃ 干燥 3h，然后在 500℃ 下焙烧 6h，获
得氧化铝载体作为无机耐火组分。

(2) 将一定量的 MoO₃、碱式碳酸钴、丙醇分别加入含磷酸的水
溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的柠檬酸，至完
30 全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙醇的摩尔数与氧化钴的摩尔数的比值为 1:1，柠檬酸质量与
氧化铝质量的比值为 0.02。

(3) 按照孔饱和浸渍法浸渍载体，并在 120℃干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 25.5 重量%，氧化钴的含量为 5.6 重量%，无机耐火组分的含量为 5 68.9%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 158.0m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm，不含 100-300nm 的孔道。总孔体积为 0.42mL/g，平均孔径为 10.6nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 10 48.3ppm，氮含量为 6.1ppm，芳烃为 43.8wt%。

表 I 实施例 I 系列和对比例 I 系列的实验结果

实施例编号	硫含量(ppm)	氮含量(ppm)	芳烃含量(wt%)
实施例 I-1	9.3	1.8	36.6%
实施例 I-2	9.8	1.9	34.8%
实施例 I-3	6.4	0.8	33.5%
实施例 I-4	9.1	1.8	36.2%
实施例 I-5	7.5	0.4	34.8%
实施例 I-6	9.9	2.1	37.2%
实施例 I-7	15.3	5.7	38.9%
实施例 I-8	28.5	7.3	40.1%
对比例 I-1	45.6	8.7	42.1%
对比例 I-2	60.2	13.5	43.5%
对比例 I-3	32.5	6.8	40.3%
对比例 I-4	37.5	7.6	41.8%
对比例 I-5	48.3	6.1	43.8%

从以上实施例 I 系列和对比例 I 系列的结果比较可以看出，根据本 15 发明的催化剂具有较好的性能，与非本发明的催化剂相比不仅催化剂性能得到提升，而且缩短了催化剂制备流程，降低了催化剂制备成本，具有很好的工业应用前景。

实施例 II-1

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

- (1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7nm)、
5 碱式碳酸钴粉末混合均匀, 然后在 400°C 下焙烧 3h, 获得含钴的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴(以氧化钴计)的含量为 22.0 重量%。

- (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、柠檬酸分别加入含磷酸的
10 水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.2。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 3h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

- 15 其中浸渍溶液与所述含钴的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钼的含量为 55.0 重量%, 氧化钴的含量为 30.0 重量%, P_2O_5 的含量为 5 重量%, 无机耐火组分的含量为 10.0 重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔
20 径分布。催化剂的比表面积为 $96.0\text{m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.6%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.2%, 总孔体积为 0.26mL/g , 平均孔径为 10.8nm 。

- 25 催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 6.4ppm, 氮含量为 1.2ppm, 芳烃为 36.1 wt%。

实施例 II-2

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

- 30 (1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 700°C 下焙烧 4h, 获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍（以氧化镍计）的含量为 15.0 重量%。

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

5 其中乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.3。

（3）将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催
10 化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 46.0 重量%，氧化镍的含量为 20.0 重量%， P_2O_5 的含量为 4 重量%，无机耐火组分的含量为 30.0 重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $149\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和
15 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.3%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.0%，总孔体积为 0.33mL/g ，平均孔径为 8.9nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 5.4ppm，
20 氮含量为 0.9ppm，芳烃为 33.9 wt%。

实施例 II-3

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

（1）将市售白炭黑（比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7nm）、
25 碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 500°C 下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍（以氧化镍计）的含量为 16.0 重量%。

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、酒石酸分别加入含磷酸的
30 水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中酒石酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.5。

（3）将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成

型。经过在 150℃下干燥 8h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 47.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%， P_2O_5 的含量为 8.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $151m^2/g$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 90.0% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.6%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.1%，总孔体积为 0.28mL/g，平均孔径为 7.4nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 4.5ppm，氮含量为 0.6ppm，芳烃为 32.9 wt%。

15

实施例 II-4

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售白炭黑 (比表面积为 $220m^2/g$ ，平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 600℃下焙烧 8h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为 20.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.25。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 300℃下干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钼的含量为 22.5 重量%，氧化钨的含量为 22.5%，氧化镍的含量为 27.0 重量%， P_2O_5

的含量为 4.0 重量%，无机耐火组分的含量为 15.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 132m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 81.1%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.9%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 16.5%，总孔体积为 0.27mL/g，平均孔径为 8.2nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 6.9ppm，氮含量为 1.2ppm，芳烃为 36.3 wt%。

10

实施例 II-5

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售氢氧化锆粉(比表面积为 180m²/g，平均孔径为 13.3nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 400℃下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 28.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、碱式碳酸镍、己酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中己酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.6。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钨的含量为 45.0%，氧化镍的含量为 32.0 重量%，P₂O₅ 的含量为 3.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 104m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 82.2%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.0%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 14.5%，总孔体

积为 0.34mL/g, 平均孔径为 13.1nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 4.2ppm, 氮含量为 0.3ppm, 芳烃为 33.2 wt%。

5 实施例 II-6

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

(1) 将市售白炭黑(比表面积为 220m²/g, 平均孔径为 12.7nm)、硝酸镁、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 400℃下焙烧 3h, 获得含镍、二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

10 其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 21.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、柠檬酸分别加入水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.3。

15 (3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%, 氧化镍的含量为 25.0 重量%, 无机耐火组分的含量为 22.0 重量%(其中二氧化硅的含量为 15 重量%, 氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

20 催化剂经 400℃焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 143m²/g, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.3%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.8%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.4%, 总孔体积为 0.35mL/g, 平均孔径为 9.8nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 6.7ppm, 氮含量为 1.1ppm, 芳烃为 35.4 wt%。

30

实施例 II-7

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 II-6 的方法制备催化剂，不同之处是在步骤（1）中引入第 VIII 族和第 VIB 族元素，总量不变。

（1）将市售白炭黑（比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7nm ）、硝酸镁、偏钨酸铵、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 400°C 下焙烧 3h，获得含钨、镍、二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

其中偏钨酸铵的用量对应催化剂中钨（以氧化钨计）的含量为 3.0 重量%，碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍（以氧化镍计）的含量为 18.0 重量%。

（2）将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、柠檬酸分别加入水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.3。

（3）将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180°C 下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%，无机耐火组分的含量为 22.0 重量%（其中二氧化硅的含量为 15 重量%，氧化镁的含量为 7.0 重量%）。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $152\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 91.2%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.5%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.2%，总孔体积为 0.33mL/g ，平均孔径为 8.7nm 。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 11.2ppm，氮含量为 4.6ppm，芳烃为 38.4 wt%。

实施例 II-8

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 II-2 的方法制备催化剂，不同之处在于将白炭黑替换成拟薄水铝石粉。

（1）将市售拟薄水铝石（比表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.5

nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀,然后在700℃下焙烧4h,获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为15.0重量%。

- 5 (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中,在加热搅拌下至完全溶解,获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为0.3。

- (3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀,然后将其挤条成型。经过在200℃下干燥5h,制备得到粒径为1.6mm的氧化态催化
10 剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得,以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计,催化剂中氧化钼的含量为46.0重量%,氧化镍的含量为20.0重量%, P_2O_5 的含量为4重量%,无机耐火组分的含量为30.0重量%。

- 15 催化剂经400℃焙烧3h后,利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $154\text{ m}^2/\text{g}$,孔径主要分布在2-40 nm和100-300 nm,其中孔径在2-40 nm范围的孔体积占总孔体积的比例为92.1%(其中孔径在2-4 nm范围的孔体积占总孔体积的比例为8.2%),孔径在100-300 nm范围的孔体积占总孔体积的比例为6.2%,总孔体积
20 为 0.31 mL/g ,平均孔径为8.1 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后,所得产品中的硫含量为26.2ppm,氮含量为6.0ppm,芳烃为39.7 wt%。

对比例 II-1

- 25 本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

- 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为12.7nm)、碱式碳酸钴粉末混合均匀,不经过焙烧步骤,获得含钴的无机耐火粉末。其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴(以氧化钴计)的含量为22.0重量%。然后按照实施例 II-1 的步骤(2)配制浸渍溶液,并按照
30 实施例 II-1 的步骤(3)制备催化剂。所得催化剂中无机耐火组分以及各金属组分的含量与实施例 II-1 中得到的催化剂相同。

催化剂经400℃焙烧3h后,利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔

径分布。催化剂的比表面积为 $103 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.2%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.2%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.5%，总孔体积为 0.25 mL/g，平均孔径为 9.7 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 39.5ppm，氮含量为 7.9ppm，芳烃为 41.6 wt%。

对比例 II-2

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

将与实施例 2 中所用相同的无机耐火材料前驱体、活性组分前驱体以及有机羧酸以与实施例 II-2 中相同的用量混合、挤条并干燥得到催化剂，所得催化剂中无机耐火组分以及各金属组分的含量与实施例 II-2 得到的催化剂相同。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $152 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 92.2%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.1%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.1%，总孔体积为 0.32 mL/g，平均孔径为 8.4 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 52.7ppm，氮含量为 10.1ppm，芳烃为 42.2 wt%。

对比例 II-3 (同对比例 I-3)

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施例 II-6 的方法制备催化剂，不同之处在于在配制浸渍溶液时不加入有机羧酸。

催化剂经 400℃焙烧 3 h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $115 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 80.3%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.3%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 18.5%，总孔体

积为 0.38 mL/g, 平均孔径为 13.2 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 32.5ppm, 氮含量为 6.8ppm, 芳烃为 40.3 wt%。

5 对比例 II-4

本对比例用于说明非本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

基本按照实施 II-6 的方法制备催化剂, 不同之处在于在步骤 (1) 中不引入第 VIII 族金属元素, 第 VIII 族金属元素完全在步骤 (2) 中引入。

10 (1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7nm)、硝酸镁混合均匀, 然后在 400°C 下焙烧 3h, 获得含二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、柠檬酸分别加入水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

15 其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.3。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 180°C 下干燥 5h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催
20 化剂的干基重量为基准并以氧化物计, 催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%, 氧化镍的含量为 25.0 重量%, 无机耐火组分的含量为 22.0 重量%(其中二氧化硅的含量为 15 重量%, 氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。催化剂的比表面积为 $148\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和
25 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 93.0%(其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.2%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.2%, 总孔体积为 0.33 mL/g, 平均孔径为 8.9 nm。

催化剂经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为
30 30.8ppm, 氮含量为 6.3ppm, 芳烃为 40.1 wt%。

表 II 实施例 II 系列和对比例 II 系列的实验结果

实施例编号	硫含量(ppm)	氮含量(ppm)	芳烃含量(wt%)
实施例 II-1	6.4	1.2	36.1%
实施例 II-2	5.4	0.9	33.9%
实施例 II-3	4.5	0.6	32.9%
实施例 II-4	6.9	1.2	36.3%
实施例 II-5	4.2	0.3	33.2%
实施例 II-6	6.7	1.1	35.4%
实施例 II-7	11.2	4.6	38.4%
实施例 II-8	26.2	6.0	39.7%
对比例 II-1	39.5	7.9	41.6%
对比例 II-2	52.7	10.1	42.2%
对比例 II-3	32.5	6.8	40.3%
对比例 II-4	30.8	6.3	40.1%

从以上实施例 II 系列和对比例 II 系列的结果比较可以看出，根据本发明的催化剂具有较好的性能，与非本发明的催化剂相比不仅催化剂性能得到提升，而且缩短了催化剂制备流程，降低了催化剂制备成本，具有很好的工业应用前景。

以下实施例 III-IV 系列和对比例 III-IV 系列中，催化剂体系的加氢脱硫性能在 20mL 高压加氢脱硫反应装置上进行测定，直接采用程序升温硫化法将氧化态催化剂转化为硫化态催化剂。硫化条件包括：硫化压力为 6.4MPa，硫化油为含 CS₂ 2%重量的煤油，体积空速为 2h⁻¹，氢油比为 300v/v，首先在 230℃/h 恒温 6h，然后再升温至 360℃硫化 8h，每个阶段的升温速率为 10℃/h。硫化后切换反应原料进行加氢脱硫活性测试，反应原料是硫含量为 9100ppm、氮含量为 532ppm、芳烃含量为 55wt%的高氮高芳烃馏分油。测试条件包括：压力为 6.4MPa，体积空速为 2.0h⁻¹，氢油比为 300v/v，反应温度为 340℃。反应稳定 7 天后分析产物的硫含量。

催化剂的组成根据制备过程中的投料量计算得到。使用硫氮分析

仪（赛默飞世尔出品，型号为 TN/TS3000）分析产物中的硫和氮的质量分数，产物中的芳烃含量采用 Thermo Scientific 公司生产的 Antaris II 分析仪通过近红外光谱法分析得到。氧化铝载体和催化剂的比表面积以及其中 100 nm 孔径以下的孔分布、孔径和孔体积采用低温氮气吸
5 附法测定（按照 GB/T5816-1995），100-300 nm 孔径范围内的孔分布、孔径和孔体积采用压汞法测定（按照 GB/T21650.1-2008）。催化剂的平均孔径按照圆柱形孔模型进行计算（平均孔径=总孔体积×4000/比表面积）。

在本申请的以下实施例和对比例中，无机耐火组分和催化剂的
10 XRD 谱图是采用 PANalytical 公司的 EMPYREAN 型号 XRD 衍射仪记录的，其中 2θ 为 $10-70^\circ$ ，扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

除非另有说明，以下实施例 III-IV 系列和对比例 III-IV 系列中，所给出的无机耐火组分的用量（包括与其它组分用量之间的比值）和含量分别是指所述无机耐火组分中除所述加氢脱硫催化活性组分外的其
15 它组分的总用量和总含量。

实施例 III-1

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

20 参照实施例 I-1 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂（Cat1A）：

（1）将市售白炭黑（比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7nm ）、碱式碳酸钴粉末混合均匀，然后在 400°C 下焙烧 3h，获得含钴的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴（以氧化钴计）的含量为
25 22.0 重量%。

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、丙醇分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的柠檬酸，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.01，柠檬酸
30 质量与无机耐火组分质量的比值为 0.02。

（3）将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化

剂。

其中浸渍溶液与所述含钴的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat1A 催化剂中氧化钼的含量为 55.0 重量%，氧化钴的含量为 30.0 重量%， P_2O_5 的含量为 5 重量%，
5 无机耐火组分的含量为 10.0 重量%。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat1A 催化剂的比表面积为 $93.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
10 8.9%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.3%，总孔体积为 0.22mL/g ，平均孔径为 9.5 nm。

按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat1B）：

（1）将拟薄水铝石（比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 1.05mL/g ，平均孔径为 14.2 nm）与适量的田菁粉（购自中国石化长岭催化剂厂，
15 工业纯）和硝酸（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱体，将前驱体在 120℃干燥 3h，然后在 500℃焙烧 3h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、丙醇分别加入含磷酸的水
20 溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中丙醇与镍原子的摩尔比为 4:1；

（3）将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 200℃下干燥 3h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm
25 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.6%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.0%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.9%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat1B 催化剂中钼的
30 含量为 30.0 重量%，镍的含量为 6.0 重量%， P_2O_5 的含量为 5 重量%，其余为氧化铝。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔

径分布。Cat1B 催化剂的比表面积为 $205\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 0.39mL/g ，平均孔径为 7.6 nm ，孔径在 $2\text{-}4\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.6% ，孔径在 $4\text{-}6\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 14.3% ，孔径在 $6\text{-}40\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 76.8% ，孔径在 $40\text{-}100\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.3% ，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat1A 和 Cat1B 催化剂按照体积比 $1\text{:}6$ 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 9.3ppm ，氮含量为 1.5ppm ，芳烃为 $33.8\text{ wt}\%$ 。

10

实施例 III-2

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 I-2 按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat2A)：

15 (1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 700°C 下焙烧 4h ，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 $15.0\text{ 重量}\%$ 。

20 (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的乙酸，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙二醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.015 ，乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.03 。

25 (3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 5h ，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat2A 催化剂中氧化钼的含量为 $46.0\text{ 重量}\%$ ，氧化镍的含量为 $20.0\text{ 重量}\%$ ， P_2O_5 的含量为 $4\text{ 重量}\%$ ，无机耐火组分的含量为 $30.0\text{ 重量}\%$ 。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔

径分布。Cat2A 催化剂的比表面积为 $145\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.5%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.6%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 13.2%，
5 总孔体积为 0.36mL/g ，平均孔径为 9.9 nm。

按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat2B）：

（1）将拟薄水铝石（比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 1.05mL/g ，平均孔径为 14.2 nm）与适量的甲基纤维素（购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯）和柠檬酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm
10 氧化铝载体前驱体，将前驱体在 150°C 干燥 4h，然后在 600°C 焙烧 4h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中乙二醇与镍原子的摩尔比为 3:1；

15 （3）将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 150°C 下干燥 4h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.4%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.8%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.3%，不含孔径大于 100 nm 的孔。
20

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat2B 催化剂中钼的含量为 26.0 重量%，镍的含量为 4.8 重量%， P_2O_5 的含量为 6.5 重量%，其余为氧化铝。

25 催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat2B 催化剂的比表面积为 $196\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 0.42mL/g ，平均孔径为 8.6 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.5%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 12.3%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 79.0%，孔径在 40-100
30 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.2%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat2A 和 Cat2B 催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化

剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 6.5ppm，氮含量为 0.8ppm，芳烃为 34.2 wt%。

实施例 III-3

5 本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 I-3 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat3A)：

(1) 将市售白炭黑 (比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7 nm)、
10 碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 500°C 下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为 16.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、丁醇分别加入含磷酸的水
15 溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的酒石酸，至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丁醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.02，酒石酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.05。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成
20 型。经过在 150°C 下干燥 8h，制备得到粒径为 1.6 mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat3A 催化剂中氧化钼的含量为 47.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%， P_2O_5 的含量为 8.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

25 催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat3A 催化剂的比表面积为 $155\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.3% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.7%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.4%，
30 总孔体积为 0.31 mL/g ，平均孔径为 8.0 nm 。

按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat3B)：

(1) 将拟薄水铝石 (比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 1.05 mL/g ，

平均孔径为 14.2 nm)与适量的淀粉(购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和醋酸(购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯)混合,以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱体,将前驱体在 190℃干燥 4h,然后在 800℃焙烧 3h,获得氧化铝载体作为无机耐火组分;

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、丁醇分别加入含磷酸的水溶液中,在加热搅拌下至完全溶解,获得含活性金属的浸渍溶液,其中丁醇与镍原子的摩尔比为 2:1;

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀,并在 120℃下干燥 8h,制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法,测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.2%,孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.4%,孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.8%,孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.6%,不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计,Cat3B 催化剂中钼的含量为 30.0 重量%,镍的含量为 3.0 重量%, P_2O_5 的含量为 5.5 重量%,其余为氧化铝。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后,利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat3B 催化剂的比表面积为 $162\text{m}^2/\text{g}$,总孔体积为 0.46mL/g ,平均孔径为 11.4 nm,孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.4%,孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%,孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 83.0%,孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.1%,不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat3A 和 Cat3B 催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填,催化剂体系经过硫化和反应测试后,所得产品中的硫含量为 4.4ppm,氮含量为 0.5ppm,芳烃为 33.1 wt%。

30 实施例 III-4

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 I-4 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat4A):

(1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 600°C 下焙烧 8h , 获得含镍的无机耐火粉末。

5 其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 $20.0\text{ 重量}\%$ 。

(2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵、碱式碳酸镍、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 然后加入一定量的乙酸, 至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

10 其中乙二醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.012 , 乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.06 。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 300°C 下干燥 3h , 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

15 其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat4A 催化剂中氧化钼的含量为 $22.5\text{ 重量}\%$, 氧化钨的含量为 22.5% , 氧化镍的含量为 $27.0\text{ 重量}\%$, P_2O_5 的含量为 $4.0\text{ 重量}\%$, 无机耐火组分的含量为 $15.0\text{ 重量}\%$ 。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat4A 催化剂的比表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 $2\text{-}40\text{ nm}$ 和 $100\text{-}300\text{ nm}$, 其中孔径在 $2\text{-}40\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 76.9% (其中孔径在 $2\text{-}4\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%), 孔径在 $100\text{-}300\text{ nm}$ 范围的孔体积占总孔体积的比例为 20.3% , 总孔体积为 0.26mL/g , 平均孔径为 8.7 nm 。

25 按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat4B):

(1) 将拟薄水铝石(比表面积为 $385\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 0.85mL/g , 平均孔径为 8.8 nm) 与适量的田菁粉和硝酸混合, 以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱体, 将前驱体在 150°C 干燥 8h , 然后在 550°C 焙烧 3h , 获得氧化铝载体作为无机耐火组分;

30 (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、乙二醇分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液, 其中乙二醇与钴原子的摩尔比为 $2:1$;

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀, 并在 100℃ 下干燥 8h, 制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法, 测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.4%, 孔径在 4-6 nm 范围的孔体积
5 占总孔体积的比例为 10.3%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.5%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.8%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat4B 催化剂中钼的含量为 35.0 重量%, 钴的含量为 2.9 重量%, P_2O_5 的含量为 4.5 重
10 量%, 其余为氧化铝。

催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat4B 催化剂的比表面积为 $220m^2/g$, 总孔体积为 0.34mL/g, 平均孔径为 6.2 nm, 孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.7%, 孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 15.9%, 孔径
15 在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 74.2%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.2%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat4A 和 Cat4B 催化剂按照体积比 1:1 的方案复配装填, 催化剂体系经过硫化 and 反应测试后, 所得产品中的硫含量为 9.0ppm, 氮含
20 量为 1.9ppm, 芳烃为 36.1 wt%。

实施例 III-5

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

25 参照实施例 I-5 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat5A):

(1) 将市售氢氧化钴粉 (比表面积为 $180m^2/g$, 平均孔径为 13.3 nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 400℃ 下焙烧 3h, 获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为
30 28.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、碱式碳酸镍、丙三醇分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 然后加入一定量的己酸, 至

完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.01，己酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.025。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成
5 型。经过在 180℃ 下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催
化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat5A 催化剂中氧化钨的含量
为 45.0%，氧化镍的含量为 32.0 重量%， P_2O_5 的含量为 3.0 重量%，无
10 机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔
径分布。Cat5A 催化剂的比表面积为 $109m^2/g$ ，孔径主要分布在 2-40
nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比
例为 85.6%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
15 6.8%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 12.3%，
总孔体积为 0.29mL/g，平均孔径为 10.6 nm。

按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat5B）：

(1) 将拟薄水铝石（比表面积为 $275m^2/g$ ，总孔体积为 1.2mL/g，
平均孔径为 17.5 nm）与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备
20 得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱体，将前驱体在 200℃ 干燥 2h，然
后在 400℃ 焙烧 8h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

(2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵、碱式碳酸镍、乙二醇分别加
入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的
浸渍溶液，其中丙三醇与镍原子的摩尔比为 2.5:1；

25 (3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 180℃ 下干燥
5h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm
范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.9%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积
占总孔体积的比例为 7.9%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积
30 的比例为 85.3%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
5.9%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat5B 催化剂中钨的

含量为 30 重量%，钼的含量为 5.0 重量%，镍的含量为 3.5 重量%， P_2O_5 的含量为 3.0 重量%，其余为氧化铝。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat5B 催化剂的比表面积为 $185\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 0.47mL/g ，
5 平均孔径为 10.2 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.3%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.8%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.4%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 4.5%，不含孔径大于 100 nm 的孔

10 将 Cat5A 和 Cat5B 催化剂按照体积比 1:7 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 7.0ppm，氮含量为 0.2ppm，芳烃为 34.1 wt%。

实施例 III-6

15 本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 I-6 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat6A)：

(1) 将市售白炭黑 (比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7 nm)、硝酸镁、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 400℃下焙烧 3h，获得含
20 镍、二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为 21.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、丙三醇分别加入水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，然后加入一定量的柠檬酸，至完全溶解，
25 获得含活性金属的浸渍溶液。

其中丙三醇的摩尔数与无机耐火组分的质量的比值为 0.008，柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.08。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
30 剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat6A 催化剂中氧化钨的含量

为 53.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%，无机耐火组分的含量为 22.0 重量%（其中二氧化硅的含量为 15 重量%，氧化镁的含量为 7.0 重量%）。

5 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat6A 催化剂的比表面积为 165m²/g，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 87.5%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 8.7%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.8%，总孔体积为 0.32mL/g，平均孔径为 7.8 nm。

10 按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat6B）：

（1）将拟薄水铝石（比表面积为 320m²/g，总孔体积为 1.0mL/g，平均孔径为 12.5 nm）与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱体，将前驱体在 140℃干燥 5h，然后在 600℃焙烧 3h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

15 （2）将一定量的 MoO₃、碱式碳酸钴、丙三醇分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中丙三醇与钴原子的摩尔比为 4:1；

（3）将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 170℃下干燥 5h，制备得到氧化态催化剂。

20 采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.3%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.0%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 83.4%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.3%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

25 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat6B 催化剂中钼的含量为 15.0 重量%，镍的含量为 5.5 重量%，P₂O₅ 含量为 6.0 重量%，其余为氧化铝。

30 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat6B 催化剂的比表面积为 235m²/g，总孔体积为 0.55mL/g，平均孔径为 9.4 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.5%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.4%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 84.5%，孔径在 40-100

nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.6%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat6A 和 Cat6B 催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 8.4ppm，氮含量为 1.1ppm，芳烃为 35.2 wt%。

实施例 III-7

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

10 第一床层催化剂 Cat7A 使用实施例 I-7 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat7B 使用实施例 III-6 中制得的催化剂 Cat6B。

参照实施例 III-6，将 Cat7A 和 Cat7B 催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 13.1ppm，氮含量为 4.0ppm，芳烃为 37.2 wt%。

15

实施例 III-8

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

20 第一床层催化剂 Cat8A 采用实施例 I-8 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat8B 使用实施例 III-2 中制得的催化剂 Cat2B。

参照实施例 III-2，将 Cat8A 和 Cat8B 催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 25.4ppm，氮含量为 5.4ppm，芳烃为 39.2 wt%。

25 对比例 III-1

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。。

第一床层催化剂 Cat-D1A 采用对比例 I-1 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D1B 使用实施例 III-1 中制得的催化剂 Cat1B。

30 参照实施例 III-1，将 Cat-D1A 和 Cat-D1B 催化剂按照体积比 1:6 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 45.2ppm，氮含量为 8.3ppm，芳烃为 41.5 wt%。

对比例 III-2

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。。

- 5 第一床层催化剂 Cat-D2A 采用对比例 I-2 中制得的催化剂,而第二床层催化剂 Cat-D2B 使用实施例 III-2 中制得的催化剂 Cat2B。

参照实施例 III-2,将 Cat-D2A 和 Cat-D2B 催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填,催化剂体系经过硫化和反应测试后,所得产品中的硫含量为 59.5ppm,氮含量为 12.9ppm,芳烃为 42.7 wt%。

10

对比例 III-3

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。。

- 15 第一床层催化剂 Cat-D3A 采用对比例 I-3 中制得的催化剂,而第二床层催化剂 Cat-D3B 使用实施例 III-6 中制得的催化剂 Cat6B。

参照实施例 III-6,将 Cat-D3A 和 Cat-D3B 催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填,催化剂体系经过硫化和反应测试后,所得产品中的硫含量为 31.5ppm,氮含量为 5.8ppm,芳烃为 39.9 wt%。

20 对比例 III-4

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。。

第一床层催化剂 Cat-D4A 采用对比例 I-4 中制得的催化剂,而第二床层催化剂 Cat-D4B 使用实施例 III-6 中制得的催化剂 Cat6B。

- 25 参照实施例 III-6,将 Cat-D4A 和 Cat-D4B 催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填,催化剂体系经过硫化和反应测试,催化剂体系经过硫化和反应测试后,所得产品中的硫含量为 35.0ppm,氮含量为 6.3ppm,芳烃为 40.4 wt%。

30 对比例 III-5

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D5A 采用对比例 I-1 中制得的催化剂。第二床

层催化剂 Cat-D5B 基本参照实施例 III-1 中催化剂 Cat1B 的制备方法制备，不同之处在于在其制备过程中不使用有机醇。

催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat-D5B 催化剂的比表面积为 202 m²/g，总孔体积为 0.38 mL/g，平均孔径为 7.5 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.8%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 14.8%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 75.2%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.0%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

10 参照实施例 III-1，将 Cat-D5A 和 Cat-D5B 催化剂按照体积比 1:6 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 73.5 ppm，氮含量为 14.8 ppm，芳烃为 45.2 wt%。

从以上实施例 III 系列和对比例 III 系列的结果比较可以看出，根据本发明的催化剂体系具有较好的性能，与非本发明的催化剂体系相比不仅性能得到提升，而且缩短了催化剂制备流程，降低了催化剂制备成本，具有很好的工业应用前景。

对比例 III-6

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

20 第一床层催化剂 Cat-D6A 采用对比例 I-5 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D6B 使用实施例 III-1 中制得的催化剂 Cat1B。

参照实施例 III-1，将 Cat-D6A 和 Cat-D6B 催化剂按照体积比 1:6 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 45.7ppm，氮含量为 8.3ppm，芳烃为 38.2 wt%。

25

对比例 III-7

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D7A 采用对比例 I-5 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D7B 采用如下方式制备：

30 (1) 将拟薄水铝石（购自中国石化长岭催化剂厂，比表面积为 295m²/g，总孔体积为 1.05mL/g，平均孔径为 14.2 nm）与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱

体，将前驱体在 120℃干燥 3h，然后在 600℃焙烧 3h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液；

5 (3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 120℃下干燥 3h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.2%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.8%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.5%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 4.5%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat-D7B 催化剂中钼的含量为 18.0 重量%，镍的含量为 3.3 重量%， P_2O_5 的含量为 3.0 重量%，其余为氧化铝。

15 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat-D7B 催化剂的比表面积为 $189\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 0.42mL/g ，平均孔径为 8.8 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.6%，孔径在 4-6 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 15.5%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 78.9%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.0%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat-D7A 和 Cat-D7B 催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 46.5ppm，氮含量为 7.6ppm，芳烃为 40.2 wt%。

25

表 III 实施例 III 系列和对比例 III 系列的实验结果

实施例编号	硫含量(ppm)	氮含量(ppm)	芳烃含量(wt%)
实施例 III-1	9.3	1.5	33.8%
实施例 III-2	6.5	0.8	34.2%
实施例 III-3	4.4	0.5	33.1%
实施例 III-4	9.0	1.9	36.1%
实施例 III-5	7.0	0.2	34.1%
实施例 III-6	8.4	1.1	35.2%
实施例 III-7	13.1	4.0	37.2%
实施例 III-8	25.4	5.4	39.2%
对比例 III-1	45.2	8.3	41.5%
对比例 III-2	59.5	12.9	42.7%
对比例 III-3	31.5	5.8	39.9%
对比例 III-4	35.0	6.3	40.4%
对比例 III-5	73.5	14.8	45.2%
对比例 III-6	45.7	8.3	38.2%
对比例 III-7	46.5	7.6	40.2%

从以上实施例 III 系列和对比例 III 系列的结果比较可以看出，根据本发明的催化剂体系具有较好的性能，与非本发明的催化剂体系相比不仅性能得到提升，而且缩短了催化剂制备流程，降低了催化剂制备成本，具有很好的工业应用前景。

实施例 IV-1

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 II-1 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat1A')：

(1) 将市售白炭黑 (比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸钴粉末混合均匀，然后在 400°C 下焙烧 3h，获得含钴的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸钴的用量对应催化剂中钴（以氧化钴计）的含量为22.0重量%。

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、柠檬酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

5 其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为0.2。

（3）将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 200°C 下干燥 3h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含钴的无机耐火粉末的混合比例使得，以催
10 化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat1A'催化剂中氧化钼的含量为55.0重量%，氧化钴的含量为30.0重量%， P_2O_5 的含量为5重量%，无机耐火组分的含量为10.0重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat1A'催化剂的比表面积为 $96.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40
15 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.6%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.2%，总孔体积为 0.26mL/g ，平均孔径为 10.8nm。

按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat1B'）：

20 （1）将拟薄水铝石（比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 1.05mL/g ，平均孔径为 14.2nm）与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物，将前驱物在 120°C 干燥 3h，然后在 500°C 焙烧 3h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

（2）将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、柠檬酸分别加入含磷酸的
25 水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中柠檬酸与镍原子的摩尔比为 4:1；

（3）将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 200°C 下干燥 3h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm
30 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.6%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.0%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为

3.9%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat1B'催化剂中钼的含量为 30.0 重量%，镍的含量为 6.0 重量%， P_2O_5 的含量为 5 重量%，其余为氧化铝。

5 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat1B'催化剂的比表面积为 $210m^2/g$ ，总孔体积为 0.39mL/g，平均孔径为 7.4nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.8%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 14.6%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 77.8%，孔径在 40-100
10 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.8%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat1A'和 Cat1B'催化剂按照体积比 1:6 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化 and 反应测试后，所得产品中的硫含量为 5.5ppm，氮含量为 1.1ppm，芳烃为 33.0 wt%。

15

实施例 IV-2

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 II-2 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂
20 (Cat2A')：

(1)将市售白炭黑(比表面积为 $220m^2/g$ ，平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 700℃下焙烧 4h，获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为
25 15.0 重量%。

(2)将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.3。

(3)将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成
30 型。经过在 200℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催

化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat2A'催化剂中氧化钼的含量为 46.0 重量%, 氧化镍的含量为 20.0 重量%, P_2O_5 的含量为 4 重量%, 无机耐火组分的含量为 30.0 重量%。

5 催化剂经 400℃焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat2A'催化剂的比表面积为 $149m^2/g$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.3%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.0%, 总孔体积为 0.33mL/g, 平均孔径为 8.9nm。

10 按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat2B'):

(1) 将拟薄水铝石(比表面积为 $295m^2/g$, 总孔体积为 1.05mL/g, 平均孔径为 14.2nm) 与适量的甲基纤维素和柠檬酸混合, 以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物, 将前驱物在 150℃干燥 4h, 然后在 600℃焙烧 4h, 获得氧化铝载体作为无机耐火组分;

15 (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液, 其中乙酸与镍原子的摩尔比为 3:1;

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀, 并在 150℃下干燥 4h, 制备得到氧化态催化剂。

20 采用低温氮气吸附法和压汞法, 测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.4%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.8%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 88.5%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.3%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

25 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat2B'催化剂中钼的含量为 26.0 重量%, 镍的含量为 4.8 重量%, P_2O_5 的含量为 6.5 重量%, 其余为氧化铝。

30 催化剂经 400℃焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat2B'催化剂的比表面积为 $201m^2/g$, 总孔体积为 0.42mL/g, 平均孔径为 8.4nm, 孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.9%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 12.9%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 80.5%, 孔径在 40-100

nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.7%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat2A'和 Cat2B'催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化 and 反应测试后，所得产品中的硫含量为 4.9ppm，氮含量为 0.5ppm，芳烃为 33.0 wt%。

实施例 IV-3

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

10 参照实施例 II-3 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat3A')：

(1)将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 500°C 下焙烧 3h，获得含镍的无机耐火粉末。

15 其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 16.0 重量%。

(2)将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、酒石酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中酒石酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.5。

20 (3)将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 150°C 下干燥 8h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat3A'催化剂中氧化钼的含量为 47.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%， P_2O_5 的含量为 8.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat3A'催化剂的比表面积为 $151\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 90.0% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.6%)，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.1%，总孔体积为 0.28mL/g，平均孔径为 7.4nm。

按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat3B'):

(1) 将拟薄水铝石(比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 1.05mL/g , 平均孔径为 14.2nm) 与适量的淀粉和醋酸混合, 以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物, 将前驱物在 190°C 干燥 4h, 然后在 800°C 焙烧 3h, 获得氧化铝载体作为无机耐火组分;

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸镍、酒石酸分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液, 其中酒石酸与镍原子的摩尔比为 2:1;

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀, 并在 120°C 下干燥 8h, 制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法, 测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.2%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.4%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 89.8%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.6%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat3B'催化剂中钼的含量为 30.0 重量%, 镍的含量为 3.0 重量%, P_2O_5 的含量为 5.5 重量%, 其余为氧化铝。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat3B'催化剂的比表面积为 $169\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 0.46mL/g , 平均孔径为 10.9nm , 孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.7%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.9%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.2%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.2%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat3A'和 Cat3B'催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填, 催化剂体系经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 3.2ppm, 氮含量为 0.3ppm, 芳烃为 32.4 wt%。

30 实施例 IV-4

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

参照实施例 II-4 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat4A'):

(1) 将市售白炭黑(比表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 12.7nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 600°C 下焙烧 8h, 获得含镍的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 20.0 重量%。

(2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵、碱式碳酸镍、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液。

其中乙酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.25。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀, 然后将其挤条成型。经过在 300°C 下干燥 3h, 制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得, 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat4A'催化剂中氧化钼的含量为 22.5 重量%, 氧化钨的含量为 22.5%, 氧化镍的含量为 27.0 重量%, P_2O_5 的含量为 4.0 重量%, 无机耐火组分的含量为 15.0 重量%。

催化剂经 400°C 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat4A'催化剂的比表面积为 $132\text{m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm, 其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 81.1% (其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.9%), 孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 16.5%, 总孔体积为 0.27mL/g , 平均孔径为 8.2nm 。

按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat4B'):

(1) 将拟薄水铝石(比表面积为 $385\text{m}^2/\text{g}$, 总孔体积为 0.85mL/g , 平均孔径为 8.8nm)与适量的田菁粉和硝酸混合, 以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物, 将前驱物在 150°C 干燥 8h, 然后在 550°C 焙烧 3h, 获得氧化铝载体作为无机耐火组分;

(2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、乙酸分别加入含磷酸的水溶液中, 在加热搅拌下至完全溶解, 获得含活性金属的浸渍溶液, 其中乙酸与钴原子的摩尔比为 2:1;

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀, 并在 100℃ 下干燥 8h, 制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法, 测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.4%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积
5 占总孔体积的比例为 10.3%, 孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.5%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.8%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计, Cat4B' 催化剂中钼的含量为 35.0 重量%, 钴的含量为 2.9 重量%, P_2O_5 的含量为 4.5 重
10 量%, 其余为氧化铝。

催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后, 利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat4B' 催化剂的比表面积为 $224m^2/g$, 总孔体积为 $0.34mL/g$, 平均孔径为 6.1nm, 孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.4%, 孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 16.2%, 孔径
15 在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 75.9%, 孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.5%, 不含孔径大于 100 nm 的孔。

将 Cat4A' 和 Cat4B' 催化剂按照体积比 1:1 的方案复配装填, 催化剂体系经过硫化和反应测试后, 所得产品中的硫含量为 6.3ppm, 氮含量
20 为 1.0ppm, 芳烃为 35.9 wt%。

实施例 IV-5

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

25 参照实施例 II-5 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat5A') :

(1) 将市售氢氧化锆粉 (比表面积为 $180m^2/g$, 平均孔径为 13.3nm)、碱式碳酸镍粉末混合均匀, 然后在 400℃ 下焙烧 3h, 获得含镍的无机耐火粉末。

30 其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍 (以氧化镍计) 的含量为 28.0 重量%。

(2) 将一定量的偏钨酸铵、碱式碳酸镍、己酸分别加入含磷酸的

水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中己酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.6。

(3) 将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180℃ 下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化
5 剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat5A'催化剂中氧化钨的含量为 45.0%，氧化镍的含量为 32.0 重量%， P_2O_5 的含量为 3.0 重量%，无机耐火组分的含量为 20.0 重量%。

10 催化剂经 400℃ 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat5A'催化剂的比表面积为 $104m^2/g$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 82.2%（其中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.0%），孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 14.5%，
15 总孔体积为 0.34mL/g，平均孔径为 13.1nm。。

按如下步骤制备第二床层催化剂（Cat5B'）：

(1) 将拟薄水铝石（比表面积为 $275m^2/g$ ，总孔体积为 1.2mL/g，平均孔径为 17.5nm）与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物，将前驱物在 200℃ 干燥 2h，然
20 后在 400℃ 焙烧 8h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

(2) 将一定量的 MoO_3 、偏钨酸铵、碱式碳酸镍、己酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中己酸与镍原子的摩尔比为 2.5:1；

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 180℃ 下干燥
25 5h，制备得到氧化态催化剂。

采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 0.9%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 7.9%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.3%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为
30 5.9%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat5B'催化剂中钨的含量为 30 重量%，钼的含量为 5.0 重量%，镍的含量为 3.5 重量%，

P₂O₅ 的含量为 3.0 重量%，其余为氧化铝。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat5B'催化剂的比表面积为 189m²/g，总孔体积为 0.47mL/g，平均孔径为 9.9nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.9%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.5%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 86.5%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.1%，不含孔径大于 100 nm 的孔

将 Cat5A'和 Cat5B'催化剂按照体积比 1:7 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 3.2ppm，氮含量为 0.2ppm，芳烃为 32.7 wt%。

实施例 IV-6

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂及其制备方法。

参照实施例 II-6 的方法按如下步骤制备第一床层催化剂 (Cat6A')：

(1)将市售白炭黑(比表面积为 220m²/g，平均孔径为 12.7nm)、硝酸镁、碱式碳酸镍粉末混合均匀，然后在 400℃下焙烧 3h，获得含镍、二氧化硅、氧化镁的无机耐火粉末。

其中碱式碳酸镍的用量对应催化剂中镍(以氧化镍计)的含量为 21.0 重量%。

(2)将一定量的偏钨酸铵、硝酸镍、柠檬酸分别加入水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液。

其中柠檬酸质量与无机耐火组分质量的比值为 0.8。

(3)将浸渍溶液与所述无机耐火组分混合均匀，然后将其挤条成型。经过在 180℃下干燥 5h，制备得到粒径为 1.6mm 的氧化态催化剂。

其中浸渍溶液与所述含镍的无机耐火粉末的混合比例使得，以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat6A'催化剂中氧化钨的含量为 53.0 重量%，氧化镍的含量为 25.0 重量%，无机耐火组分的含量为 22.0 重量% (其中二氧化硅的含量为 15 重量%，氧化镁的含量为 7.0 重量%)。

催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔

径分布。Cat6A'催化剂的比表面积为 $143\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 2-40 nm 和 100-300 nm，其中孔径在 2-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 85.3%，孔径在 100-300 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 9.4%，总孔体积为 0.35mL/g ，平均孔径为 9.8nm。

5 按如下步骤制备第二床层催化剂 (Cat6B')：

(1) 将拟薄水铝石 (比表面积为 $320\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 1.0mL/g ，平均孔径为 12.5nm) 与适量的田菁粉和硝酸混合，以挤条的方式制备得到粒径为 1.6mm 氧化铝载体前驱物，将前驱物在 140°C 干燥 5h，然后在 600°C 焙烧 3h，获得氧化铝载体作为无机耐火组分；

10 (2) 将一定量的 MoO_3 、碱式碳酸钴、柠檬酸分别加入含磷酸的水溶液中，在加热搅拌下至完全溶解，获得含活性金属的浸渍溶液，其中柠檬酸与钴原子的摩尔比为 4:1；

(3) 将氧化铝载体与上述浸渍溶液混合均匀，并在 170°C 下干燥 5h，制备得到氧化态催化剂。

15 采用低温氮气吸附法和压汞法，测得氧化铝载体中孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.3%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 10.0%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 83.4%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 5.3%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

20 以催化剂的干基重量为基准并以氧化物计，Cat6B'催化剂中钼的含量为 15.0 重量%，镍的含量为 5.5 重量%， P_2O_5 的含量为 6.0 重量%，其余为氧化铝。

25 催化剂经 400°C 焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat6B'催化剂的比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 0.55mL/g ，平均孔径为 9.2nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 3.1%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 11.3%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 84.0%，孔径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 1.6%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

30 将 Cat6A'和 Cat6B'催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 5.6ppm，氮含量为 0.6ppm，芳烃为 34.8 wt%。

实施例 IV-7

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

- 5 第一床层催化剂 Cat7A'使用实施例 II-7 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat7B'使用实施例 IV-6 中制得的催化剂 Cat6B'。

参照实施例 IV-6，将 Cat7A'和 Cat7B'催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 10.5ppm，氮含量为 3.8ppm，芳烃为 36.8 wt%。

10

实施例 IV-8

本实施例用于说明根据本发明的加氢精制催化剂体系及其制备方法。

- 15 第一床层催化剂 Cat8A'采用实施例 II-8 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat8B'使用实施例 IV-2 中制得的催化剂 Cat2B'。

参照实施例 IV-2，将 Cat8A'和 Cat8B'催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 20.5ppm，氮含量为 4.6ppm，芳烃为 39.0 wt%。

- 20 对比例 IV-1

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D1A'采用对比例 II-1 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D1B 使用实施例 IV-1 中制得的催化剂 Cat1B'。

- 25 参照实施例 IV-1，将 Cat-D1A'和 Cat-D1B'催化剂按照体积比 1:6 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 38.6ppm，氮含量为 7.2ppm，芳烃为 40.5 wt%。

对比例 IV-2

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

- 30 第一床层催化剂 Cat-D2A'采用对比例 II-2 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D2B'使用实施例 IV-2 中制得的催化剂 Cat2B'。

参照实施例 IV-2，将 Cat-D2A'和 Cat-D2B'催化剂按照体积比 1:3

的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 51.2ppm，氮含量为 9.5ppm，芳烃为 41.2 wt%。

对比例 IV-3

5 本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D3A'采用对比例 II-3 中制得的催化剂，而第二床层催化剂 Cat-D3B'使用实施例 IV-6 中制得的催化剂 Cat6B。

参照实施例 IV-2，将 Cat-D3A'和 Cat-D3B'催化剂按照体积比 1:3 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的
10 硫含量为 28.9ppm，氮含量为 5.2ppm，芳烃为 39.2 wt%。

对比例 IV-4

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D4A'采用对比例 II-4 中制得的催化剂，而第
15 二床层催化剂 Cat-D4B'使用实施例 IV-6 中制得的催化剂 Cat6B'。

参照实施例 IV-6，将 Cat-D4A'和 Cat-D4B'催化剂按照体积比 1:2 的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 29.7ppm，氮含量为 5.2ppm，芳烃为 39.9 wt%。

20 对比例 IV-5

本对比例用于说明使用非本发明的加氢精制催化剂体系的效果。

第一床层催化剂 Cat-D5A'采用对比例 II-1 中制得的催化剂。第二床层催化剂 Cat-D5B'基本参照实施例 IV-1 中催化剂 Cat1B'的制备方法制备，不同之处在于在其制备过程中不使用有机羧酸。

25 催化剂经 400℃焙烧 3h 后，利用低温氮气吸附和压汞法分析其孔径分布。Cat-D5B'催化剂的比表面积为 214 m²/g，总孔体积为 0.38 mL/g，平均孔径为 7.1 nm，孔径在 2-4 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 6.9%，孔径在 4-6nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 15.4%，孔径在 6-40 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 75.8%，孔
30 径在 40-100 nm 范围的孔体积占总孔体积的比例为 2.0%，不含孔径大于 100 nm 的孔。

参照实施例 IV-1，将 Cat-D5A'和 Cat-D5B'催化剂按照体积比 1:6

的方案复配装填，催化剂体系经过硫化和反应测试后，所得产品中的硫含量为 65.6ppm，氮含量为 12.3ppm，芳烃为 44.3 wt%。

表 IV 实施例 IV 系列和对比例 IV 系列的实验结果

实施例编号	硫含量(ppm)	氮含量(ppm)	芳烃含量(wt%)
实施例 IV-1	5.5	1.1	33.0%
实施例 IV-2	4.9	0.5	33.0%
实施例 IV-3	3.2	0.3	32.4%
实施例 IV-4	6.3	1.0	35.9%
实施例 IV-5	3.2	0.2	32.7%
实施例 IV-6	5.6	0.6	34.8%
实施例 IV-7	10.5	3.8	36.8%
实施例 IV-8	20.5	4.6	39.0%
对比例 IV-1	38.6	7.2	40.5%
对比例 IV-2	51.2	9.5	41.2%
对比例 IV-3	28.9	5.2	39.2%
对比例 IV-4	29.7	5.2	39.9%
对比例 IV-5	65.6	12.3	44.3%

5

从以上实施例 IV 系列和对比例 IV 系列的结果比较可以看出，根据本发明的催化剂体系具有较好的性能，与非本发明的催化剂体系相比不仅性能得到提升，而且缩短了催化剂制备流程，降低了催化剂制备成本，具有很好的工业应用前景。

10

上文详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，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，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

15

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，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明，

但这种组合同样落入本发明的范围内。

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