

一种加氢催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种加氢催化剂及其制备方法和应用，适用于将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃，尤其适用于将工业 C4-C9 馏分中烯烃、炔烃、芳烃等加氢成相应的烷烃。

背景技术

随着石化行业炼化转型升级及高质量发展，尤其是大乙烯装置的建成投产，乙烯原料严重短缺，如何合理高效利用炼化一体化资源优势扩大乙烯原料来源尤为重要。炼厂副产的低价值轻质烃（C4-C9）作为优质原料，对其有效利用提高经济效益已成为各企业提质增效的途径之一，如采用重整抽余油生产高附加值溶剂油（如 6#、120#溶剂油等）、利用碳四液化气生产乙烯裂解原料等。但由于轻质烃（C4-C9）中含有烯烃、芳烃等不饱和组分，无法满足乙烯裂解原料及高附加值产品的要求，需进行加氢脱烯烃、脱芳烃处理。目前，具有性加氢脱烯烃、脱芳烃活性的单金属主要有 Pt、Ni、Ru、W、Fe、Pd、Rh 与 Co。其中得到广泛认可和应用的为 Ni、Pt、Pd 三种金属催化剂。Pd 加氢性能 k_{Pd} （钯的反应速率）为金属 Ni 的 1/7，Pt 活性 k_{Pt} （铂的反应速率）为 Ni 的 2.5 倍，但是钯和铂的价格却比镍高至几百倍，从经济与反应活性的角度结合考虑，镍作为苯加氢催化剂活性组分得到普遍认可和广泛应用。

与贵金属较低的负载量不同，为了达到良好的苯加氢催化活性，镍基催化剂的金属含量通常高达到 40% 以上。浸渍法操作简单、成本低，对于低含量的催化剂制备有非常好的效果。但在当金属含量超过 20% 时，前驱体的溶解变得困难，即使多次浸渍达到较高含量，也存在制备过程繁琐且活性组分镍晶粒较大易团聚在催化剂表面，降低金属活性组分的分散度和利用率等问题。共沉淀法作为高含量、多组分催化剂常用制备方法，可使催化剂组分高度分散和均匀一致，有利于提高催化活性和稳定性。在制造多组分催化剂时，适宜的沉淀条件对于保证产物组成的均匀性和制造优质催化剂非常重要，所以在催化剂制备的过程中，要根据催化剂的实际应用对沉淀反应过程条件的严格控制和选择，以达到理想的催化活性。

此外，由于镍系催化剂在高温下热稳性较差，NiO 粒子易团聚和烧结，即使通过共沉淀法来充分分散金属组分，还会有一部分镍容易与载体形成强相互作用的“Ni-O-Al”键，以镍铝尖晶石形式分散在载体表面，造成降低 NiO 的利用效率等问题，降低催化剂活性及稳定性，影响催化剂使用寿命。

助催化剂是加到催化剂中的少量物质，作为催化剂的辅助成分而存在，其本身在催化反应的发生过程中对催化反应的进行没有活性或者是活性很小。但是助催化剂的添加对催化剂的化学组成、化学结构、离子价态、酸碱性、晶格结构、表面构造、孔结构、分散状态具有十分重要的影响。

5 发明内容

鉴于现有技术中存在的技术缺陷和技术弊端，本发明提供克服上述问题或者至少部分地解决上述问题的加氢催化剂及其制备方法。

本发明一方面提供一种加氢催化剂，该加氢催化剂由主活性成分、助剂和载体组成，其中：

10 所述主活性成分含有镍，以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为40-70%，所述镍的金属分散度大于10%；

所述助剂为第II族碱土金属（第IIA族）、第IB族、第IIB族、第VIB族、第VIII族过渡金属以及稀土金属中的一种或多种的组合；以氧化物计，所述助剂在所述加氢催化剂中的重量百分含量为1-10%；

15 所述载体为氧化铝，或者为氧化硅（二氧化硅）、氧化钛（二氧化钛）、氧化铈（二氧化铈）中的至少一种与氧化铝的混合物；以氧化物计，所述载体在所述加氢催化剂中的重量百分含量为20%-59%。

本发明另一方面提供一种上述加氢催化剂的制备方法，其中包括如下步骤：

将载体加入去离子水并进行搅拌，得到浆液I；

20 将分散剂和扩孔剂加入所述浆液I，得到浆液I'；

将镍与助剂的前驱体可溶性盐配制成的溶液混合均匀，得到溶液II；

将沉淀剂配制成溶液III；

在反应釜中加入所述浆液I'，搅拌并加热至预定的反应温度；

25 向所述反应釜中加入所述溶液III，使浆液I'达到预定的碱性pH值，以进行预调pH值；

在搅拌条件下，以预定的滴加速度并流加入所述溶液II和所述溶液III，以控制碱性pH值恒定；

以预定的老化温度和老化时间进行搅拌或静置以进行老化；

30 将所得的物料过滤、洗涤至滤液为中性，并经过干燥、焙烧、研磨从而得到加氢催化剂的前驱体；

将所述加氢催化剂的前驱体经过 H_2 还原，得到加氢催化剂。

本发明又一方面提供一种上述加氢催化剂在将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃中的应用。

本发明再一方面提供一种将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃的方法，该方法
5 使用上述加氢催化剂。

本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过在所写的说明书、权利要求书、以及附图中所记载的结构来实现和获得。

下面通过附图和实施例，对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

10 附图说明

附图用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例一起用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为实施例 1 与对比例 1、对比例 2、对比例 3 的氢气程序升温还原（ H_2 -temperature-programmed reduction） H_2 -TPR 图。

15 图 2 为实施例 1 催化剂与对比例 1、对比例 2、对比例 3 的催化剂的脱苯率及其稳定性图。

图 3 为静态化学吸附仪所得吸附曲线原理图的示例。

具体实施方式

下面将参照附图更详细地描述本公开的示例性实施例。虽然附图中显示了本公开的
20 示例性实施例，然而应当理解，可以以各种形式实现本公开而不应被这里阐述的实施例所限制。相反，提供这些实施例是为了能够更透彻地理解本公开，并且能够将本公开的范围完整的传达给本领域的技术人员。

这里将详细地对示例性实施例进行说明，其示例表示在附图中。下面的描述涉及附图时，除非另有表示，不同附图中的相同数字表示相同或相似的要素。以下示例性实施
25 例中所描述的实施方式并不代表与本发明相一致的所有实施方式。相反，它们仅是与如所附权利要求书中所详述的、本发明的一些方面相一致的装置和方法的例子。

首先，对本发明各实施例中的技术术语进行简要说明如下：

比表面积：指单位质量物料所具有的总面积，单位是 m^2/g ，通常指的是固体材料的比表面积，例如：粉末、纤维、颗粒、片状、块状等材料。

30 孔容：又称孔体积，是指单位质量多孔固体所具有的细孔总容积，是多孔结构吸附

剂或催化剂的特征值之一。

金属分散度：指催化剂表面活性金属原子数与催化剂上总金属原子数之比，实际上常常和金属的比表面积或金属粒子的大小相联系，因为催化反应都是在位于表面上的原子处进行，故分散度好的催化剂，一般其催化效果较好。

5 抽余油（raffinate oil）：泛指工业上采用溶剂萃取方法得到的剩余物料。

发明人经研究后发现：现有的沉淀制备方法涉及反应条件众多，反应物种类、加入顺序、pH、温度等因素对沉淀反应会有很大影响，因此所制备的产物物种差距较大。现有技术中不稳定的 pH 值、变化的反应环境会造成沉淀的晶粒大小不一、团聚，活性组分堆积，活性组分与载体结合力过弱或过强等问题，降低了金属活性组分的分散度和利
10 用率。因此如何在制备加氢催化剂的过程中均匀地分散高含量的活性物种，使催化剂具有更高的活性和稳定性，是一个需要解决的问题。

鉴于此，为了克服制备高含量镍基催化剂活性组分的分散度和利用率问题，本发明实施例提供了一种加氢催化剂，由主活性成分、助剂和载体组成。

所述加氢催化剂的主活性成分含有镍，该主活性成分以氧化物计在加氢催化剂中的
15 重量百分含量为 40-70%，优选 50-60%。

所述加氢催化剂的助剂为第 II 族碱土金属、第 IB 族、第 IIB 族、第 VIB 族、第 VIII 族过渡金属以及稀土金属中的一种或多种的组合。优选地，助剂为 Mg、Cu、Zn、Mo、W、Co、La、Ce 中的一种或多种的组合。以氧化物计，所述助剂在加氢催化剂中的重量百分含量为 1-10%，优选 3-6%。

在上述加氢催化剂中，添加不同助剂有利于增加分散和固定的 NiO 活性中心比例，
20 有助于提高镍基催化剂的活性、稳定性和抗硫性。例如包含碱土金属（如 Mg 等）的助剂的加入能提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂的热稳定性和抗硫性能，并能延长催化剂的使用寿命，提高了 Ni 的分散度，增加活性镍的比表面积。具体而言，碱土金属具有较强电负性，使 Ni 的电子云密度增加，NiO 的电子结合能发生负的化学位移，从而提高了 Ni 催化剂
25 的活性和抗硫性能。Ni 单独存在只有较弱的加氢脱芳活性，添加过渡金属（如 Mo）后，减弱了 Ni 与载体之间的相互作用力，Mo 与 Ni 能相互促进还原，这是由于助剂 Mo 可以增加 Ni 催化剂的储留 H₂ 活性位，因此可显著提高催化剂的加氢性能。添加包含稀土金属(如 La、Sm、Ce)的助剂能够增加主活性组分 Ni 的无序性和分散度，从而增加了催化剂表面的活性中心数量，降低反应的活化能，增大金属镍上的电子云密度，提高催化
30 剂的加氢脱芳活性。

所述加氢催化剂的载体为氧化铝，或者为氧化硅、氧化钛、氧化锆等氧化物中的一种及以上与氧化铝的混合物。以氧化物计，所述载体在加氢催化剂中的重量百分含量为20%-59%。

上述氧化铝以拟薄水铝石的形式加入，拟薄水铝石优选大孔氧化铝，比表面积 ≥ 300 m²/g，孔容 ≥ 0.7 cm³/g。与硝酸铝和氧化铝不同，选用拟薄水铝石与活性物种结合力适中，有利于活性物种的催化活性的发挥。其中大孔拟薄水铝石比表面积、孔容相对更大，有利于活性组分的分散。

在本实施例提供的加氢催化剂中，镍的金属分散度大于 10%。金属分散度的表征方法，优选静态化学吸附仪为表征仪器，以 H₂ 为吸附气体。具体地，将样品在 130℃脱气，脱气后在 400℃进行 H₂ 还原，降温 35℃后进行第一次饱和吸附，抽真空后进行第二次饱和吸附。两次饱和吸附之差为化学吸附的氢气体积。

金属分散度由静态化学吸附仪所得，吸附曲线示例如图 3 所示，计算公式：

$$\text{金属分散度} = \frac{\text{催化剂表面上的Ni原子数}}{\text{催化剂中总的Ni原子数}} = \frac{V_{H_2} / 22.414}{W \times P / M_{Ni}}$$

公式中：V_{H2} 是化学吸附的氢气体积，W 为催化剂的总质量，P 是镍（Ni）的百分含量，M_{Ni} 是 Ni 的分子质量。

图 3 中，V_{H2} (First) = V_{化学吸附} + V_{物理吸附}

V_{H2} (Second) = V_{物理吸附}

△V_{H2} = V_(First) - V_(Second)

H₂~Ni=1:1

晶粒尺寸利用 Scherrer 方程计算得出：

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

式中 D 为沿直于晶面方向的晶粒直径，λ 为 X 射线波长，β 是所计算晶面衍射峰的半峰宽，θ 为所计算晶面对应的衍射角。在本实施方式提供的加氢催化剂具有高分散度以及高金属含量，克服制备高含量镍基催化剂活性组分的分散度和利用率问题。本发明促进了活性组分的均匀沉淀，所得催化剂的镍活性组分高度分散且粒子大小更加均匀一致，有较为优异的催化活性和稳定性，以适应不饱和的烃类原料的饱和加氢。例如，该加氢催化剂可以应用于将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃，具体可以应用于将工业 C4-C9 馏分中烯烃、炔烃、芳烃加氢成相应的烷烃。

本实施方式提供一种采用共沉淀法制备上述加氢催化剂的方法，具体的制备方法可

以包括如下步骤：

步骤 1) 将载体加入去离子水搅拌形成浆液，为浆液 I。

具体地，可以按质量比为 1:3-1:6 将载体加入去离子水。

步骤 2) 将分散剂和扩孔剂加入浆液 I，得到浆液 I'。

- 5 其中，所加入的分散剂可以为异丙醇、仲丁醇、乙酰丙酸酯、聚乙二醇中至少一种，分散剂与载体的质量比为 1:100-1:10。所加入的扩孔剂可以为聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯中的至少一种，扩孔剂与载体的质量比为 1:100-1:10。

步骤 3) 将主活性成分镍的可溶性盐与助剂的前驱体可溶性盐配制成的溶液混合均匀，为溶液 II。

- 10 其中的镍的可溶性盐与助剂的前驱体可溶性盐分别可选自硝酸盐、草酸盐、硫酸盐、醋酸盐等中的一种或多种的组合。溶液 II 的浓度可以为 0.5-2.5mol/L。

步骤 4) 将沉淀剂配制成溶液 III。

- 其中的沉淀剂可以为碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钾、碳酸氢钠、氨水、尿素中的一种或多种的组合。溶液 III 的浓度可以为
15 0.5-2.5mol/L，进一步可以为 1-2.5mol/L。

步骤 5) 在反应釜中首先加入步骤 1) 浆液 I'，开启搅拌、加热至反应温度。

该反应温度例如可以为 40-90℃。

步骤 6) 进行预调 pH 值，向反应釜加入一定量沉淀剂溶液 III，使浆液 I' 达到碱性 pH 值。

- 20 其中，预调 pH 加入的沉淀剂溶液与水的体积比为 1:10 至 1:80。预调 pH 值为 8-11，这是保证沉淀环境始终一致，活性组分粒子分散均匀、沉淀粒子大小均一的关键。

步骤 7) 在搅拌条件下，以一定的滴加速度并流加入步骤 2) 所得溶液 II 和步骤 3) 所得溶液 III，控制碱性 pH 值恒定。

- 其中，溶液 II 的滴加速度为 20-100ml/min，溶液 III 的滴加速度为 10-300ml/min，
25 恒定后的碱性 pH 值与步骤 5) 中预调后的碱性 pH 值一致，均为 8-11。

步骤 8) 溶液滴加完毕后，在一定的老化温度下搅拌或静置老化一定的老化时间。

其中，老化温度可以为 40-90℃，老化时间可以为 1-5h。

步骤 9) 将步骤 8) 所得的物料过滤、洗涤至滤液为中性，滤饼经研磨、干燥、焙烧得到加氢催化剂的前驱体。

- 30 步骤 10) 将步骤 9) 所得的加氢催化剂的前驱体经过 H₂ 还原，得到高分散、高金

属含量的加氢催化剂。

具体的还原条件可以为高纯氢或含氢气氛中将镍基加氢催化剂前驱体于 250-500℃ 还原 1-15h。

通过本实施例的制备方法制成了高分散、高金属含量的加氢催化剂，可使高含量的
5 镍活性组分在氧化铝载体上高度分散，Ni 金属分散度达 10%及以上。

通过选用拟薄水铝石作为载体的前驱体，实现在拟薄水铝石上原位生长镍粒子，能够充分发挥载体的大比表面积来分散高含量的镍活性组分，所得催化剂的活性组分与载体结合力适中。

通过预调 pH 保证了沉淀反应前、反应过程及老化过程的反应釜中 pH 始终一致，
10 促进了活性组分的均匀沉淀，使高含量的镍活性组分能够高度分散在载体氧化铝上且粒子大小更加均匀一致，提高了催化剂活性比表面积，催化剂具有较为优异的催化活性和稳定性。

以下，通过实施数据的对比进一步说明本发明的技术效果。

15 实施例 1 (Mg)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 11.50g (含 Al_2O_3 70% (质量分数))，加去离子水 46ml，搅拌均匀，加入分散剂聚乙二醇 0.12g，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸镁 12.82g 加去离子水溶解，定容 50ml，配制成 1mol/L 硝酸镁溶液。称取无水碳酸钾 207.3g
20 加去离子水溶解，定容 1000ml，配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸镁溶液 28.5ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 665.3ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 60℃。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下，分别以 100ml/min 和 300ml/min 并流加入金属
25 混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后，在 60℃ 下搅拌老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120℃ 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500℃ 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。前驱体经过高纯 H_2 在 400℃ 还原 10h，得到实施例 1 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%，
30 助剂为 Mg，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 5%；载体为 Al_2O_3 ，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 35%；载体与去离子水的质量比为 1:4；

分散剂为聚乙二醇，分散剂与载体的质量比为 1:100；镍与助剂的前驱体可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K_2CO_3 ；反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

5 实施例 2 (Ce)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 3.29g（含 Al_2O_3 70%（质量分数））与氧化硅 2.30g，加去离子水 34ml，加入分散剂异丙醇 0.56g，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 72.70g 加去离子水溶解，定容 100ml，配制成 2.5mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸铈 21.71g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 2.5mol/L 硝酸铈溶液。称取氢氧化钠 20.00g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 2.5mol/L 氢氧化钠溶液。量取 2.5mol/L 硝酸镍溶液 86.2ml 与 2.5mol/L 硝酸铈溶液 5.4ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 2.5mol/L 氢氧化钠溶液 155.0ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 90°C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.0ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 11。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 60ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 11。溶液滴加完毕后，在 90°C 下搅拌老化 5h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。前驱体经过高纯 H_2 在 400°C 还原 10h，得到实施例 2 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 70%，助剂为 Ce，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 10%；载体为 Al_2O_3 和 SiO_2 ，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 20%；载体与去离子水的质量比为 1:6；分散剂为异丙醇，分散剂与载体的质量比为 1:10；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 2.5 mol/L，溶液 III 的浓度为 2.5 mol/L；沉淀剂为 NaOH；反应温度为 90°C；pH 值为 11；老化温度为 90°C；老化时间为 5h。

25

实施例 3 (La)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 16.10g（含 Al_2O_3 70%（质量分数））与氧化硅 2.30g，加去离子水 55ml，加入扩孔剂聚乙烯醇 1.84g，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 72.70g 加去离子水溶解，定容 500ml，配制成 0.5mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸镧 4.33g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 0.5mol/L 硝酸镧溶液。称取碳酸氢铵 15.81g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 碳酸氢铵溶液。量取 0.5mol/L 硝

酸镍溶液 246.3ml 与 0.5mol/L 硝酸铜溶液 2.8ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 1mol/L 碳酸氢铵溶液 191.1ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 80°C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.2ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 8。在搅拌条件下，分别以 20ml/min 和 15ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 8。溶液滴加完毕后，在 80°C 下搅拌老化 3h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h，得到实施例 3 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 40%，助剂为 La，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 1%；载体为 Al₂O₃ 和 SiO₂，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 59%；载体与去离子水的质量比为 1:3；扩孔剂为聚乙烯醇，扩孔剂与载体的质量比为 1:10；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 0.5 mol/L，溶液 III 的浓度为 1 mol/L；沉淀剂为 NH₄HCO₃；反应温度为 80°C；pH 值为 8；老化温度为 80°C；老化时间为 3h。

实施例 4 (Cu)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 11.50g（含 Al₂O₃ 70%（质量分数）），加去离子水 40ml，加入扩孔剂聚乙烯醇 0.12g，搅拌制成均匀浆液，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取三水硝酸铜 4.83g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 1mol/L 硝酸铜溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解，定容 1000ml，配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸铜溶液 14.5ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 621.4ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 100rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后，在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h，得到实施例 4 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%，助剂为 Cu，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 5%；载体为 Al₂O₃，载

体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 35%；载体与去离子水的质量比为 1:3.5；扩孔剂聚乙烯醇，扩孔剂聚与载体的质量比为 1:100；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K_2CO_3 ；反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

5

实施例 5 (Zn)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 11.50g（含 Al_2O_3 70%（质量分数）），加去离子水 40ml，加入分散剂仲丁醇 0.68g，搅拌制成均匀浆液，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸锌 5.95g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 1mol/L 硝酸锌溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解，定容 1000ml，配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸锌溶液 14.1ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 620.4ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后，在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H_2 在 400°C 还原 10h，得到实施例 5 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%，助剂为 Zn，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 5%；载体 Al_2O_3 ，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 35%；载体与去离子水的质量比为 1:3.5；分散剂为仲丁醇，分散剂与载体的质量比为 1:17；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂 K_2CO_3 ；反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

实施例 6 (Mo)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 9.86g（含 Al_2O_3 70%（质量分数）），加去离子水 35ml，加入分散剂乙酰丙酸酯 0.66g，搅拌制成均匀浆液，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取四水七钼酸铵 24.7g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 1mol/L 钼酸铵溶液。称取无

30

- 水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解, 定容 1000ml, 配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 钼酸铵溶液 2.3ml 混合均匀为金属混合溶液, 待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 465.3ml 为沉淀剂溶液, 待用。在反应釜中首先加入浆液, 开启搅拌速度 300rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值, 向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液, 使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下, 分别以 35ml/min 和 87ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液, 控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后, 在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h, 研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h, 得到实施例 6 催化剂。
- 10 本实施例中, 主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%, 助剂为 Mo, 助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 10%; 载体为 Al₂O₃, 载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 30%; 载体与去离子水的质量比为 1:3.5; 分散剂为乙酰丙酸酯, 分散剂与载体的质量比为 1:15; 镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐; 溶液 II 的浓度为 1 mol/L, 溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L; 沉淀剂为 K₂CO₃;
- 15 反应温度为 60°C; pH 值为 10; 老化温度为 60°C; 老化时间为 2h。

实施例 7 (Co)

- 催化剂的制备: 称取拟薄水铝石粉体 12.81g (含 Al₂O₃ 70% (质量分数)), 加去离子水 45ml, 加入分散剂聚乙二醇 0.67g, 搅拌制成均匀浆液, 搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解, 定容 200ml, 配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸钴 5.82g 加去离子水溶解, 定容 20ml, 配制成 1mol/L 硝酸钴溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解, 定容 1000ml, 配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸钴溶液 3.1ml 混合均匀为金属混合溶液, 待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 585.9ml 为沉淀剂溶液, 待用。在反应釜中首先加入浆液, 开启搅拌速度 400rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值, 向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液, 使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下, 分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液, 控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后, 在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h, 研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h, 得到实施例 7 催化剂。
- 20 称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解, 定容 200ml, 配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸钴 5.82g 加去离子水溶解, 定容 20ml, 配制成 1mol/L 硝酸钴溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解, 定容 1000ml, 配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸钴溶液 3.1ml 混合均匀为金属混合溶液, 待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 585.9ml 为沉淀剂溶液, 待用。在反应釜中首先加入浆液, 开启搅拌速度 400rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值, 向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液, 使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下, 分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液, 控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后, 在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h, 研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h, 得到实施例 7 催化剂。
- 25 称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解, 定容 200ml, 配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸钴 5.82g 加去离子水溶解, 定容 20ml, 配制成 1mol/L 硝酸钴溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解, 定容 1000ml, 配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸钴溶液 3.1ml 混合均匀为金属混合溶液, 待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 585.9ml 为沉淀剂溶液, 待用。在反应釜中首先加入浆液, 开启搅拌速度 400rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值, 向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液, 使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下, 分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液, 控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后, 在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h, 研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h, 得到实施例 7 催化剂。
- 30 称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解, 定容 200ml, 配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水硝酸钴 5.82g 加去离子水溶解, 定容 20ml, 配制成 1mol/L 硝酸钴溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解, 定容 1000ml, 配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸钴溶液 3.1ml 混合均匀为金属混合溶液, 待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 585.9ml 为沉淀剂溶液, 待用。在反应釜中首先加入浆液, 开启搅拌速度 400rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值, 向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液, 使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下, 分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液, 控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后, 在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h, 研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h, 得到实施例 7 催化剂。

本实施例中, 主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%,

助剂为 Co，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 1%；载体为 Al_2O_3 ，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 39%；载体与去离子水的质量比为 1:3.5；分散剂为聚乙二醇，分散剂与载体的质量比为 1:19；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K_2CO_3 ；
5 反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

实施例 8 (W)

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 9.86g（含 Al_2O_3 70%（质量分数）），加去离子水 35ml，加入分散剂乙酰丙酸酯 0.66g，搅拌制成均匀浆液，搅拌制成均匀浆液。称
10 取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取六水钨酸铵 37.75g 加去离子水溶解，定容 20ml，配制成 1mol/L 钨酸铵溶液。称取氢氧化钾 42.08g 加去离子水溶解，定容 500ml，配制成 1.5mol/L 氢氧化钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 钨酸铵溶液 2.3ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取
15 1.5mol/L 氢氧化钾溶液 308.3ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 300rpm、加热至反应温度 60°C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.3ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 20ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后，在 60°C 下静置老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120°C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。催化剂前驱体经过高纯 H_2 在
20 400°C 还原 10h，得到实施例 8 催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%，助剂为 W，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 10%；载体为 Al_2O_3 ，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 30%；载体与去离子水的质量比为 1:3.5；分散剂为乙酰丙酸酯，分散剂与载体的质量比为 1:15；镍与助剂前驱体的可溶性
25 盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 KOH；反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

对比例 1

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 13.14g（含 Al_2O_3 70%（质量分数）），加去
30 离子水 45ml，搅拌制成均匀浆液。称取六水硝酸镍 58.16g 加去离子水溶解，定容 200ml，配制成 1mol/L 硝酸镍溶液。称取无水碳酸钾 207.32g 加去离子水溶解，定容 1000ml，

配制成 1.5mol/L 碳酸钾溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml，待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾溶液 576.3ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入浆液，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 60 °C。进行预调 pH 值，向反应釜加入 1.5ml 沉淀剂溶液，使浆液达到碱性 pH 值 10。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 109ml/min 并流加入硝酸镍溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。溶液滴加完毕后，在 60 °C 下搅拌老化 2h。将所得物料过滤、洗涤至滤液为中性。将滤饼置于烘箱 120 °C 干燥 4h，研磨后经马弗炉 500°C 焙烧 5h、研磨得到催化剂前驱体。前驱体经过高纯 H₂ 在 400°C 还原 10h，得到对比例 1 的催化剂。

本实施例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%，助剂为无，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 0%；载体为 Al₂O₃，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 40%；载体与去离子水的质量比为 1:4；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K₂CO₃；反应温度为 60°C；pH 值为 10；老化温度为 60°C；老化时间为 2h。

15

对比例 2

催化剂的制备：称取九水硝酸铝 93.78g，定容 250ml，配制成 1mol/L 硝酸铝溶液。量取 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml 与 1mol/L 硝酸镁溶液 28.5ml 与 1mol/L 硝酸铝溶液 157.9ml 混合均匀为金属混合溶液，待用。量取 1.5mol/L 碳酸钾为沉淀剂溶液 750.2ml，待用。在反应釜中加入 40ml 净水，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 50°C。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 71ml/min 并流加入金属混合溶液和沉淀剂溶液，控制 pH 值恒定为 10。其余与实施例 1 相同，得到对比例 2 的催化剂。

本对比例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%；助剂为 Mg，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 5%；载体为 Al₂O₃，载体前驱体为九水硝酸铝，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 35%；分散剂为无；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K₂CO₃；反应温度为 50°C，pH 值为 10。

对比例 3

催化剂的制备：称取拟薄水铝石粉体 11.50g（含 Al₂O₃ 70%（质量分数））与 1mol/L 硝酸镍溶液 184.7ml、1mol/L 硝酸镁溶液 28.5ml 混合均匀为金属混合浆液，待用。量取

30

1.5mol/L 碳酸钾 206.1ml 为沉淀剂溶液，待用。在反应釜中首先加入净水 40ml，开启搅拌速度 200rpm、加热至反应温度 80℃。在搅拌条件下，分别以 35ml/min 和 26ml/min 并流加入金属混合浆液和沉淀剂溶液，控制 pH 值为 7.2。滴加完毕后，加入沉淀剂 203ml 调节 pH 到 10.5 静置 2h，其余与实施例 1 相同，得到对比例 3 的催化剂。

5 本对比例中，主活性成分以氧化物计在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 60%；助剂为 Mg，助剂以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 5%；载体为 Al₂O₃，载体前驱体为拟薄水铝石，载体以氧化物计在加氢催化剂中的重量百分含量为 35%；载体与金属溶液混合浆液与沉淀剂并流；镍与助剂前驱体的可溶性盐均为硝酸盐；溶液 II 的浓度为 1 mol/L，溶液 III 的浓度为 1.5 mol/L；沉淀剂为 K₂CO₃；反应温度为 80℃，

10 反应 pH 值为 7.2，老化 pH 值 10.5。

表 1 为各实施例和对比例的催化剂的金属分散度与晶粒尺寸的测试结果。

表 1 实施例与对比例的金属分散度与晶粒尺寸

样品	金属分散度(%)	晶粒尺寸(nm)
实施例 1	15.5	7.6
实施例 2	15.8	7.4
实施例 3	16.2	7.0
实施例 4	14.8	8.8
实施例 5	15.0	8.6
实施例 6	16.5	6.8
实施例 7	14.3	9.0
实施例 8	16.7	6.7
对比例 1	10.62	12.2
对比例 2	3.59	29.3
对比例 3	8.85	14.7

将上述制备的催化剂分别装填于 20ml 固定床反应器中，原料为某炼厂重整 C6 石脑

15 油，原料及产品性质见表 2。

表 2 原料及催化剂加氢后产品性质

项目	族组成（PONA）					溴 指 数 mgBr/100g	苯 脱 除率， %	烯 烃 饱 和 率， %
	正 构 烷 烃	异 构 烷 烃	烯 烃	环 烷 烃	芳 烃			
抽余油 原料	22.68	71.01	0.62	2.52	3.15	1790	/	/

实施例 1	22.03	70.39	0.00	7.59	0.00	4.88	100	100
实施例 2	22.06	70.37	0.00	7.57	0.00	3.53	100	100
实施例 3	22.06	70.36	0.00	7.58	0.00	2.78	100	100
实施例 4	22.05	70.36	0.00	7.59	0.00	5.01	100	100
实施例 5	22.04	70.38	0.00	7.58	0.00	5.26	100	100
实施例 6	22.05	70.38	0.00	7.57	0.00	2.08	100	100
实施例 7	22.05	70.37	0.00	7.58	0.00	6.15	100	100
实施例 8	22.04	70.36	0.00	7.59	0.00	2.01	100	100
对比例 1	21.92	70.45	0.00	7.63	0.00	16.42	100	100
对比例 2	22.60	70.83	0.00	5.67	0.94	449	70.7	100
对比例 3	22.02	70.38	0.00	7.60	0.00	12.32	100	100

还原过程：在压力 1MPa 下，新氢量：12L/h；由室温起 30℃/h 升至 120℃。②120℃ 恒温 2 小时 120℃恒温 2 小时后；以 30℃/小时升到 380℃，380 度维持 15h 后，停止还原，降温至 120℃。

5 加氢反应条件：反应温度 120℃、反应压力 1.0MPa、氢油体积比 100：1、体积空速 3.0 h⁻¹。

另外，从图 1 中可以看出：实施例 1 只有一个还原峰，表明金属镍与载体的结合力一致，证实表面活性金属在载体上分散的更加均匀一致，有助于提高催化剂的稳定性，而对比例 1、对比例 2、对比例 3 均产生多个还原温度不同的还原峰。证明这些可还原的镍物种与载体结合力相差较大。因此对比例 1、对比例 2、对比例 3 的分散性差于实
10 实施例 1。

选取实施例 1 制备的高分散、高金属含量加氢催化剂与对比例 1、对比例 2、对比例 3 在固定床反应装置进行稳定性评价试验，得到催化剂脱苯率对比情况如图 2 所示。从图 2 中可以看出：实施例 1 具有更好的脱苯稳定性，远远优于对比例 1、对比例 2、
15 对比例 3。与对比例 1 相比，实施例 1 将 100%脱苯率稳定时间延长了 2 倍以上，证明本发明的制备方法可以提高催化剂的催化稳定性。最后应说明的是：以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技
20 术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

权利要求书

1. 一种加氢催化剂, 其特征在于, 所述加氢催化剂由主活性成分、助剂和载体组成, 其中:

所述主活性成分含有镍, 以氧化物计, 所述主活性成分在所述加氢催化剂中的重量
5 百分含量为 40-70%, 所述镍的金属分散度大于 10%;

所述助剂为第 II 族碱土金属、第 IB 族、第 IIB 族、第 VIB 族、第 VIII 族过渡金属以及稀土金属中的一种或两种以上的组合, 以氧化物计, 所述助剂在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 1-10%;

所述载体为氧化铝, 或者为氧化硅、氧化钛、氧化铈中的至少一种与氧化铝的混合
10 物, 以氧化物计, 所述载体在所述加氢催化剂中的重量百分含量为 20%-59%;

所述加氢催化剂的制备方法包括如下步骤:

将载体加入去离子水并进行搅拌, 得到浆液 I;

将分散剂和扩孔剂加入所述浆液 I, 得到浆液 I';

将镍与助剂的前驱体可溶性盐配制成的溶液混合均匀, 得到溶液 II;

15 将沉淀剂配制成溶液 III;

在反应釜中加入所述浆液 I', 搅拌并加热至预定的反应温度;

向所述反应釜中加入所述溶液 III, 使浆液 I' 达到预定的碱性 pH 值, 以进行预调 pH
值;

在搅拌条件下, 以预定的滴加速度并流加入所述溶液 II 和所述溶液 III, 以控制碱
20 性 pH 值恒定;

以预定的老化温度和老化时间进行搅拌或静置以进行老化;

将所得的物料过滤、洗涤至滤液为中性, 并经过干燥、焙烧、研磨从而得到加氢催
化剂的前驱体; 将所述加氢催化剂的前驱体经过 H_2 还原, 得到加氢催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的加氢催化剂, 其特征在于: 所述助剂为 Mg、Cu、Zn、
25 Mo、W、Co、La、Ce 中的一种或两种以上的组合。

3. 根据权利要求 1 所述的加氢催化剂, 其特征在于: 所述助剂以氧化物计在所述加
氢催化剂中的重量百分含量为 3-6%。

4. 根据权利要求 1 所述的加氢催化剂, 其特征在于: 所述氧化铝以拟薄水铝石的形式加入。

30 5. 根据权利要求 4 所述的加氢催化剂, 其特征在于: 所述拟薄水铝石为大孔氧化铝

的前驱体，比表面积 $\geq 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 $\geq 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

6. 权利要求 1-5 中任一所述加氢催化剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
将载体加入去离子水并进行搅拌，得到浆液 I；
将分散剂和扩孔剂加入所述浆液 I，得到浆液 I'；
5 将镍与助剂的前驱体可溶性盐配制成的溶液混合均匀，得到溶液 II；
将沉淀剂配制成溶液 III；
在反应釜中加入所述浆液 I'，搅拌并加热至预定的反应温度；
向所述反应釜中加入所述溶液 III，使浆液 I' 达到预定的碱性 pH 值，以进行预调 pH
值；
10 在搅拌条件下，以预定的滴加速度并流加入所述溶液 II 和所述溶液 III，以控制碱性 pH 值恒定；
以预定的老化温度和老化时间进行搅拌或静置以进行老化；
将所得的物料过滤、洗涤至滤液为中性，并经过干燥、焙烧、研磨从而得到加氢催化剂的前驱体；
15 将所述加氢催化剂的前驱体经过 H_2 还原，得到加氢催化剂。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述将载体加入去离子水包括：以 1:3-1:6 的质量比将载体加入去离子水。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于：
所述分散剂为异丙醇、仲丁醇、乙酰丙酸酯、聚乙二醇中的至少一种，所述分散剂
20 与所述载体的质量比为 1:100-1:10；
所述扩孔剂为聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯中的至少一种，所述扩孔剂与所述载体的质量比为 1:100-1:10。
9. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述镍与助剂的前驱体可溶性盐选自硝酸盐、草酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的一种或两种以上的组合。
- 25 10. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述溶液 II 的浓度为 0.5-2.5mol/L。
11. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述沉淀剂为碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氨水、尿素中的一种或两种以上的组合。
12. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述溶液 III 的浓度为 0.5-2.5mol/L。
- 30 13. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述反应温度为 40-90℃。

14. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：在进行所述预调 pH 值时加入的所述溶液 III 与水的体积比为 1:10 至 1:80，预调后达到的碱性 pH 值为 8-11。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于：所述溶液 II 的滴加速度为 20-100 ml/min，所述溶液 III 的滴加速度为 10-300 ml/min，恒定后的所述碱性 pH 值与预调后的所述碱性 pH 值一致。

16. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：所述老化温度为 40-90℃，所述老化时间为 1-5h。

17. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于：进行所述还原时的还原条件为在高纯氢或含氢气氛中将镍基加氢催化剂前驱体于 250-500℃还原 1-15h。

10 18. 权利要求 1-5 中任一所述加氢催化剂在将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃中的应用。

19. 根据权利要求 18 所述的应用，其特征在于：所述将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃包括：将工业 C4-C9 馏分中烯烃、炔烃、芳烃加氢成相应的烷烃。

15 20. 一种将不饱和的烃类原料加氢成相应的饱和烃的方法，其特征在于：使用权利要求 1-5 中任一所述加氢催化剂。