

加氢催化剂及其制备方法和应用以及油品加氢处理方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 11 月 10 日提交的中国专利申请 202311494166.9 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明属于加氢催化剂领域，涉及一种加氢催化剂及其制备方法和应用以及油品加氢处理方法。

背景技术

目前石化行业使用的加氢催化剂使用的活性相为以 Mo(W)S_2 为主体，外层修饰 Ni 或 Co 的纳米级团簇。其特点是对加工原料以及反应气氛中的硫含量有较高的要求，当原料中硫含量较低时，反应体系中的硫化氢不足以维持活性相的稳定结构时，活性相会被氢气还原，造成反应活性的降低。

为了适应低硫的原料，研究者提出了多种维持活性相硫稳定性的方法。

CN1488729A 公开了一种馏分油两段加氢脱芳烃的工艺方法。该方法采用两段加氢工艺，两段反应器均使用非贵金属催化剂，其中在两段反应器入口、出口之间设置切换管路，当第二反应器催化剂活性下降后，进行切换操作：将原第二反应器作为第一反应器，将原第一反应器作为第二反应器。该方法解决了馏分油非贵金属催化剂两段加氢工艺中第二段催化剂易失活的问题，延长了催化剂运转周期。

CN102465014A 公开了一种加工低硫原料的加氢裂化方法。该方法包括：高硫原料进行加氢处理，反应流出物进行气液分离，得到含硫富氢气体；低硫原料油进行加氢裂化，反应流出物进行气液分离，得到贫硫富氢气体；将含硫富氢气体与贫硫富氢气体混合，选择性的进行脱硫化氢处理后，循环回反应器入口。该方法是将加氢处理与加氢裂化工艺的两路富氢气体进行有效联合，充分利用加氢处理的含硫富氢气体为低硫原料加氢裂化装置进行补硫，有效地解决了低硫加氢裂化装置长期运转时的催化剂失硫问题。

CN105749933B 公开了一种加氢催化剂的制备方法。该加氢催化剂包括载体和负载在所述载体上的活性金属组分，所述活性金属组分沿着所述载体的径向方向呈双层分布，核层的活性金属组分为 NiO 和 WO_3 ，壳层的活性金属组分为 MoO_3 与 NiO 和/或 CoO，该方法包括以下步骤：将经过水热处理的载体浸渍在酸性的含有钼化合物与镍化合物和/或钴化合物的

溶液中并干燥，得到载体；将上述载体浸渍在碱性的含有镍化合物和钨化合物的溶液中，然后进行干燥和焙烧，得到催化剂。该催化剂利用活性金属组分在载体上的分层分布，来提高催化剂的加氢脱硫、脱残炭和脱氮活性，但对于加工低硫原料来说，仍具有稳定性差的缺点。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供了一种加氢催化剂及其制备方法和应用以及油品加氢处理方法。本发明提供的催化剂具有较好的加氢处理能力，特别是在低硫环境下用于油品加氢处理时，不仅具有良好的加氢处理活性，还具有良好的活性稳定性，尤其适用于加工沸腾床渣油加氢所得尾油。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，所述加氢催化剂包括载体和活性组分，所述活性组分包括 Mo 以及二价金属，所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 3~18%，二价金属的含量为 0.1~7%，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上。

优选地，经 XPS 测试，所述催化剂中，Mo 包括+2 价 Mo、0 价 Mo 和+4 价 Mo；进一步优选地，+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~75%，0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 10~32%，+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 1~25%。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 通过浸渍法向载体引入六羰基钼以及有机二价金属化合物，得到催化剂前驱体 I；所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种；

(2) 在惰性气体的存在下，将分散剂与所述催化剂前驱体 I 接触，得到催化剂前驱体 II；

该方法还包括步骤 (3-1) 或者步骤 (3-2)，其中，

步骤 (3-1) 包括对所述催化剂前驱体 II 进行硫化，所述硫化使得制得的加氢催化剂中，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上，优选为 1.5~3；

步骤 (3-2) 包括用含有多硫化化合物的浸渍液浸渍催化剂前驱体 II，然后进行干燥。

本发明第三方面提供第二方面所述方法制备得到的加氢催化剂。

本发明第四方面提供第一方面或者第三方面所述加氢催化剂在油品加氢处理中的应用。

本发明第五方面提供一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与第一方面或者第三方面所述加氢催化剂进行接触反应。

优选地，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与至少一种加氢脱残炭催化剂和至少

一种加氢脱氮催化剂进行接触反应，其中，所述加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂各自独立地为第一方面或者第三方面所述加氢催化剂，其中，所述加氢脱残炭催化剂中，所述二价金属为 Mg，所述加氢脱氮催化剂中，所述二价金属为 Cu 和/或 Zn。

优选地，所述方法采用固定床加氢工艺，沿物流方向，所述加氢脱残炭催化剂位于加氢脱氮催化剂上游。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

1、常规加氢催化剂中，活性金属通常为 Mo 和 Ni (Co)，其中活性相是以 MoS₂ (+4 价 Mo) 为主，Ni (Co) 分布于 MoS₂ 周边。而本发明的发明人通过研究发现，活性组分采用 Mo 与二价金属 (Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种) 配合，并控制催化剂中 Mo 与 S 的质量比在一定范围内，可以使 Mo 与二价金属 (Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种) 以及 S 配合形成金属活性相，有利于提高催化剂的加氢处理能力，防止活性相的硫在低硫的反应环境下的流失。本发明的发明人通过进一步研究发现，通过控制金属活性相中不同价态 Mo 的比例，尤其是+2 价 Mo 和 0 价 Mo 以特定占比存在于催化剂中，能够进一步提高催化剂的加氢处理能力。

2、本发明提供的油品加氢处理方法中，所采用的加氢脱氮催化剂中加入有 Zn 和/或 Cu，采用的加氢脱残炭催化剂中加入有 Mg，使得催化剂具有更好的加氢脱氮、加氢脱芳和脱残炭能力，适用于处理低硫高氮的油品，特别是沸腾床加氢尾油。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中，除非另有其他明确说明，否则百分比、百分含量均以质量计。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，所述加氢催化剂包括载体和活性组分，所述活性组分包括 Mo 以及二价金属，所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 3~18%，二价金属的含量为 0.1~7%，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上。

优选地，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 5~16%，二价金属的含量为 0.2~4.5%，Mo 与 S 的质量比为 1.5~3，更优选为 1.6~2.4。

现有技术中硫化态加氢催化剂中 S 的含量一般在 10 重量%以上，而本发明活性组分采

用 Mo 与二价金属 (Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种) 配合, 并控制催化剂中 S 含量在较低水平, 有利于提高催化剂的加氢处理能力, 防止活性相的硫在低硫的反应环境下的流失。

优选地, 所述加氢催化剂中, Mo 与 S 的质量比为 1.6~2.4。而现有技术中 Mo 与 S 的质量比一般在 1.5 以下, 一般为 1-1.3 之间。采用该种优选实施方式更有利于提高催化剂的加氢处理能力, 防止活性相的硫在低硫的反应环境下的流失。

优选地, 以加氢催化剂的总重量为基准, 载体的含量为 75~92%, 例如为 75%、80%、85%、90%、92%, Mo、二价金属以及 S 的总含量为 8~25%, 例如为 8%、10%、15%、20%、25%。

在本发明中, 加氢催化剂中 Mo、二价金属以及 S 的含量可以通过 ICP 测得, 所用设备为 PE 公司生产 OPTIMA 7000 DV 型原子发射光谱仪。将 0.1 g 样品溶解在体积比为 3HCl:1HNO₃:0.5HF 的混合溶液中, 后将混合溶液用去离子水稀释至某一体积, 使溶液中待测元素的含量在 1-10 ppm 之间, 然后进行测定。

根据本发明的一种优选实施方式, 所述加氢催化剂由载体和活性组分以及 S 元素组成, 所述活性组分为 Mo 以及二价金属。

根据本发明的一种优选实施方式, 经 XPS 测试, 所述催化剂中, Mo 包括+2 价 Mo、0 价 Mo 和+4 价 Mo。更优选情况下, +2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~75%, 0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 10~32%, +4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 1~25%; 更进一步优选地, +2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~70%, 0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 15~29%, +4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 4~25%。本发明的发明人在研究过程中发现, 通过控制金属活性相中不同价态 Mo 的比例, 尤其是+2 价 Mo 和 0 价 Mo 以特定占比存在于催化剂中, 更有利于使 Mo 与二价金属以及 S 配合形成金属活性相, 更有利于防止活性相的硫在低硫的反应环境下的流失。

根据本发明的一种优选实施方式, 经 XPS 测试, 所述催化剂中, +2 价 Mo、0 价 Mo 和 +4 价 Mo 的总和占总 Mo 以原子计的 90%以上, 优选为 90~99%。本发明提供的催化剂中, 除了+2 价 Mo、0 价 Mo 和+4 价 Mo 之外, 还可能含有+5 或+6 价 Mo。

在本发明中, 所述 XPS 的测试条件包括: 光源: Mg K α , 能量步长: 0.05 eV, 扫描范围: 200-250 eV (钼), 280-300 eV (碳)。在分析钼的价态时, 认为钼的 3d_{5/2} 轨道的结合能在 227-228eV 的为 0 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 228-229eV 之间的为+2 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 229-231eV 之间的为+4 价的钼物种, 钼的 3d_{5/2} 轨道结合能大于 231eV 的为+5 或+6 价钼。

本发明对所述载体没有特别的限定, 可以为本领域常规使用的各种载体, 可以是市售的

商品也可由现有技术中任意一种方法制备,例如所述载体可以为无机耐熔氧化物。优选地,所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆和无定形硅铝中的至少一种。综合考虑成本以及效果,优选所述载体为氧化铝。

本发明中,所述载体中还可以含有掺杂元素,所述掺杂元素例如可以为磷、硅、硼、氟、钠等元素中的一种或几种。所述掺杂元素的添加量可以为常规添加量,优选占载体质量的0.2~3%。

根据本发明的一种优选实施方式,所述载体的比表面积为 $200\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.4\sim 1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

根据本发明的一种优选实施方式,所述二价金属为 Mg,以加氢催化剂的总重量为基准,Mo 的含量为 5~15%,Mg 的含量为 0.2~1.5%,优选为 0.5~1.5%,Mo 与 S 的质量比为 1.5~3。更优选情况下,+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 55~70%,0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 15~29%,+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 4~20%。本发明的发明人在研究过程中发现,采用该种优选方式的加氢催化剂特别适用于油品的加氢脱残炭处理。

根据本发明的一种优选实施方式,所述二价金属为 Zn 和/或 Cu,以加氢催化剂的总重量为基准,Mo 的含量为 6~16%,Zn 和/或 Cu 的含量为 0.5~4.5%,Mo 与 S 的质量比为 1.5~3。更优选情况下,+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~70%,0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 10~30%,+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 1~25%;进一步优选地,+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~65%,0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 15~27%,+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 8~25%。本发明的发明人在研究过程中发现,采用该种优选方式的加氢催化剂特别适用于油品的加氢脱氮处理。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

(1) 通过浸渍法向载体引入六羰基钼以及有机二价金属化合物,得到催化剂前驱体 I;所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种;

(2) 在惰性气体的存在下,将分散剂与所述催化剂前驱体 I 接触,得到催化剂前驱体 II;

该方法还包括步骤(3-1)或者步骤(3-2),其中,

步骤(3-1)包括对所述催化剂前驱体 II 进行硫化,所述硫化使得制得的加氢催化剂中,以加氢催化剂的总重量为基准,Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上,优选为 1.5~3;

步骤(3-2)包括用含有多硫化合物的浸渍液浸渍催化剂前驱体 II,然后进行干燥。

根据本发明提供的方法,所述“该方法还包括步骤(3-1)或者步骤(3-2)”可以理解可以为将催化剂前驱体 II 按照步骤(3-1)进行处理,也可以将催化剂前驱体 II 按照步骤(3-2)

进行处理，还可以部分催化剂前驱体 II 按照步骤（3-1）进行处理，剩余部分催化剂前驱体 II 按照步骤（3-2）进行处理。本发明优选将催化剂前驱体 II 按照步骤（3-2）进行处理。

本发明提供的方法中载体的种类选择范围可以同上述第一方面的选择范围，本发明在此不再赘述。

在本发明提供的方法中，对所述浸渍法没有特别的限定，可以为等体积浸渍，也可以为过量浸渍。在本发明中，所述六羰基钼以及有机二价金属化合物可以通过共浸渍同时引入载体，也可以通过分步浸渍，分别引入载体，对二者引入的顺序没有特别的限定。当所述有机二价金属化合物包括两种及以上时，同样可以通过共浸渍同时引入载体，也可以通过分步浸渍分别引入载体。根据本发明，优选所述六羰基钼以及有机二价金属化合物通过共浸渍引入。

根据本发明的一种优选实施方式，步骤（1）包括：采用含有六羰基钼和有机二价金属化合物的浸渍液浸渍所述载体，然后进行干燥；优选地，所述浸渍为等体积浸渍法或过量浸渍法。对所述干燥的条件选择范围较宽，以能够除去溶剂且不使得六羰基钼和有机二价金属化合物蒸发为准。

根据本发明，优选地，所述干燥为减压真空干燥，进一步优选地，所述干燥的条件包括：干燥温度为 60~120°C，优选 80~100°C，干燥的真空度为 0.1~2 torr，优选为 0.2~1 torr，干燥时间为 1~10 小时，优选为 2~8 小时。

本发明对浸渍液中的溶剂选择范围较宽，只要能够提供浸渍所需环境即可，优选地，所述浸渍液中的溶剂为有机溶剂，更优选选自醇和/或芳烃。根据本发明的一种优选实施方式，所述溶剂选自乙醇、苯、甲苯、二甲苯、乙苯和四氢萘中的至少一种，更优选为甲苯、二甲苯、乙苯和四氢萘中的至少一种以及任选地乙醇。

优选地，所述浸渍液中，六羰基钼的浓度为 0.2~3.5 mol/L，优选为 0.3~2 mol/L。

优选地，所述浸渍液中，有机二价金属化合物的浓度为 0.02~0.9mol/L，例如为 0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8mol/L、0.9 mol/L。当二价金属的种类为两种及以上时，有机二价金属化合物的浓度指的是两种及以上二价金属浓度的总和。

根据本发明的一种具体实施方式，所述有机二价金属化合物包括有机镁化合物、有机锌化合物和有机铜化合物中的至少一种。

根据本发明，优选地，所述有机镁化合物选自柠檬酸镁、甘氨酸镁、葡萄糖酸镁、水杨酸镁和月桂酸镁中的至少一种。

根据本发明，优选地，所述有机锌化合物选自丙酸锌、辛酸锌、乳酸锌和富马酸锌中的

至少一种。

根据本发明，优选地，所述有机铜化合物选自丙酸铜、环烷酸铜、柠檬酸铜、乙酰丙酮铜和乳酸铜中的至少一种。

根据本发明，优选地，所述载体、六羰基钼以及有机二价金属化合物的用量使得制得的加氢催化剂中，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 3~18%，优选为 5~16%，二价金属的含量为 0.1~7%，优选为 0.2~4.5%。本领域技术人员可以根据上述公开，适当选择浸渍液的用量和浓度。

本发明步骤（2）中将分散剂与所述催化剂前驱体 I 接触可以得到稳定性好的有机钼二聚体，更有利于后续形成高分散活性相。对将分散剂与所述催化剂前驱体 I 接触的方式没有特别的限定，可以连续进行，也可以间歇进行。所述分散剂可以以气态形式通入，也可以以液态形式通入，本发明对此没有特别的限定。

根据本发明，对所述分散剂的种类选自范围较宽，只要能与所述催化剂前驱体 I 接触可以得到稳定性好的有机钼二聚体即可，优选地，所述分散剂选自乙酸、乙酸酐、柠檬酸、丙二酸二甲酯、丙二酸和丁二酸中的至少一种；进一步优选地，所述分散剂为乙酸和/或乙酸酐。

优选情况下，步骤（2）中，相对于 1g 所述催化剂前驱体 I，分散剂的用量为 1~10g，优选为 2~5g。

根据本发明提供的方法，优选地，步骤（2）所述接触的条件包括：压力为 0~1MPa，优选 0.1~0.5 MPa，温度为 80~180°C，优选 100~150°C，时间为 8~36 小时，优选 12~24 小时。其中，所述压力为表压。

优选地，该方法还包括在步骤（2）所述接触之后，将剩余的分散剂通过蒸发干燥优选通过减压真空干燥除去。对所述干燥的条件选择范围较宽，以能够除去溶剂且不使得负载的有机钼物种和有机二价金属化合物从载体表面大量损失为准。优选地，所述蒸发干燥的条件包括：干燥温度为 80~150°C，优选 100~120°C，干燥的真空度为 0.1~2 torr，优选 0.2~1 torr，干燥时间为 1~8 小时，优选 2~6 小时。

本发明中，所述惰性气体优选选自氮气、氦气、氩气和氙气中的至少一种。

根据本发明的一种优选实施方式，步骤（2）所述接触可以在反应釜例如高压釜中进行，优选在密闭条件下进行。

根据本发明的一种优选实施方式，将分散剂与所述催化剂前驱体 I 置于反应釜中，密封后通入惰性气体至接触压力，加热至接触温度，恒温。该方法还包括冷却后对步骤（2）得到的催化剂前驱体进行减压真空干燥。

本发明对步骤（3-1）所述硫化没有特别的限定，可以采用本领域常规方法进行。可采用公知的硫化方式，优选所述硫化包括干法硫化和/或湿法硫化。本发明所述干法硫化、湿法硫化具有本领域常规释义。对于干法硫化、湿法硫化的条件没有特别的限定，以能够满足以加氢催化剂中，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上（优选为 1.5~3，更优选为 1.6~2.4）为准。

本发明优选采用步骤（3-2）对催化剂前驱体 II 进行处理，更有利于得到加氢处理能力更好的催化剂。

步骤（3-2）中所述浸渍的具体实施方式可以如上文所述，本发明在此不再赘述。优选情况下，步骤（3-2）中所述浸渍为等体积浸渍。

在本发明中，所述多硫化合物指的是 1 摩尔化合物中至少含有 2 摩尔的硫，例如 2-3 摩尔。

根据本发明，优选地，步骤（3-2）中，所述多硫化合物选自二叔丁基多硫化物（硫数量优选为 2-3）、叔壬基多硫化物（硫数量优选为 2-3）、叔十二烷基多硫化物（硫数量优选为 2-3）和二己二硫化物中的至少一种。

在本发明中，所述二叔丁基多硫化物包括但不限于二叔丁基二硫、二叔丁基三硫。

在本发明中，所述叔壬基多硫化物包括但不限于叔壬基二聚硫化物和叔壬基三聚硫化物。

在本发明中，所述叔十二烷基多硫化物包括但不限于叔十二烷基三聚硫化物、叔十二烷基二聚硫化物。

所述二己二硫化物例如为正二己二硫化物或叔二己二硫化物。

本发明对所述含有多硫化合物的浸渍液中的溶剂种类选择范围较宽，优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液中的溶剂为 C5-C10 的烷烃和/或环烷烃以及芳烃中的至少一种。

根据本发明的一种优选实施方式，所述含有多硫化合物的浸渍液中的溶剂为环己烷、正庚烷、正辛烷、四氢萘、十氢萘、甲苯和二甲苯中的至少一种。

优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液的质量浓度为 2~20%，优选 3~15%。

优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液和所述催化剂前驱体 II 的用量使得制得的加氢催化剂中，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上，优选为 1.5~3，更优选为 1.6~2.4。

根据本发明提供的方法，优选情况下，该方法还包括在所述浸渍之后，进行干燥。优选所述干燥为减压真空干燥，进一步优选地，所述干燥的条件包括：干燥温度为 60~120℃，优选 80~100℃，干燥的真空度为 0.1~2 torr，优选为 0.2~1 torr，干燥时间为 1~6 小时，优选为 2~4 小时。

根据本发明提供的方法，步骤（3-2）干燥得到的物料可以直接作为产品，在该产品使

用前，用氢气处理即可。也可以将步骤（3-2）干燥得到的物料进行氢气处理，然后直接使用。可以理解的是，氢气处理前后的方法和得到的产品均在本发明的保护范围之内。

优选地，步骤（3-2）还包括对干燥得到的物料进行氢气处理。

根据本发明，优选地，步骤（3-2）中，所述氢气处理在氢气气氛下进行，所述氢气气氛由含氢气体提供。

优选地，所述含氢气体含有氢气和惰性气体。所述惰性气体的种类选择范围如上文所述，本发明在此不再赘述。

根据本发明，优选地，所述含氢气体中氢气含量不低于 50 体积%，优选为 50~100 体积%，更优选为 100 体积%。

优选地，所述氢气处理过程中，所述氢气为一次性通过。更优选地，相对于 1g 所述干燥得到的物料，氢气用量为 0.1~1NL，优选 0.2~0.8 NL。

根据本发明的一种优选实施方式，所述氢气处理在密闭条件下进行，例如可以在反应釜中进行。

根据本发明，优选地，所述氢气处理的条件包括：氢气处理温度为 180~300°C，优选 200~260°C，处理时间为 2~10 小时，优选 3~6 小时。

根据本发明的一种具体实施方式，该方法还可以包括对氢气处理后，进行冷却，然后采用惰性气体进行置换的过程。

本发明第三方面提供第二方面所述方法制备得到的加氢催化剂。

本发明第四方面提供第一方面或者第三方面所述加氢催化剂在油品加氢处理中的应用。将本发明提供的催化剂应用于油品加氢中，具有较好的加氢处理能力以及稳定性。不同二价金属的选择，还使得本发明提供的催化剂具有额外的优势。例如，当催化剂中二价金属采用金属镁时，所述催化剂特别适用于油品加氢脱残炭；当催化剂中二价金属采用 Cu 和/或 Zn 时，所述催化剂特别适用于油品加氢脱氮。

本发明第五方面提供一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与第一方面或者第三方面所述加氢催化剂进行接触反应。

本发明提供的加氢处理方法可以在固定床反应器中进行。

优选地，所述加氢处理条件包括：反应氢气压力为 4~25MPa，优选 12~25MPa，氢油体积比为 200: 1~2500: 1，优选 500: 1~2000: 1，体积空速为 0.1~3h⁻¹，优选 0.1~0.5h⁻¹，反应温度 280~480°C，优选为 300~450°C。

对所述油品选择范围较宽，可以为本领域常规需要加氢处理的任意油品。优选地，所述

油品中, 硫的质量含量为 0~5000 ppm, 优选为 100~4000 ppm, 例如为 100ppm、500ppm、1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm、3000ppm、3500ppm、4000ppm。

优选地, 所述油品中, 氮与硫的质量比为 0.5~2。

优选地, 所述油品选自沸腾床加氢尾油、低硫煤焦油和低硫费托合成油中的至少一种, 更优选为沸腾床加氢尾油。本发明提供的方法特别适用于对沸腾床加氢尾油进行加氢处理。由于沸腾床加氢尾油与直馏渣油不同, 是经过沸腾床加氢处理后的渣油, 虽然其具有硫、氮、芳烃含量较低的特点, 但是其中剩余的氮化物中的氮原子周围往往有较多缩合芳香环的保护, 变得更难与催化剂活性中心接近和脱除, 其加氢脱除难度进一步更大。当采用本发明加氢处理方法用于处理沸腾床加氢尾油时, 可以保证在低硫环境下加氢脱残炭和加氢脱氮活性的充分发挥, 另一方面更有利于提高加氢处理的稳定性。

优选地, 所述沸腾床加氢尾油的性质包括: 密度为 0.95~1.05 g/cm³, 硫的质量含量为 8000 ppm 以下, 优选为 1500~7000 ppm, 氮的质量含量为 500~5000ppm, 残炭质量含量为 8%~25%。

根据本发明提供的加氢处理方法, 所述油品可以采用本发明提供的催化剂进行一段加氢处理, 还可以根据具体需要进行多段加氢处理。

在一段加氢处理过程中, 优选情况下, 所述加氢催化剂包括加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂(对二者的装填体积比例选择范围较宽, 例如可以为 10~90: 10~90), 所述加氢脱残炭催化剂中, 所述二价金属为 Mg, 所述加氢脱氮催化剂中, 所述二价金属为 Cu 和/或 Zn。采用该种优选实施方式更有利于脱除劣质油品中的残炭、氮和芳烃。

为了更进一步提高沸腾床加氢尾油的处理效果, 优选地, 该方法包括: 在加氢处理条件下, 将沸腾床加氢尾油与至少一种加氢脱残炭催化剂和至少一种加氢脱氮催化剂进行接触反应, 其中, 所述加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂各自独立地为上述第一方面或者第三方面所述的加氢催化剂, 其中, 所述加氢脱残炭催化剂中, 所述二价金属为 Mg, 所述加氢脱氮催化剂中, 所述二价金属为 Cu 和/或 Zn。所采用的加氢脱氮催化剂中加入有 Zn 和/或 Cu, 采用的加氢脱残炭催化剂中加入有 Mg, 使得催化剂具有更好的加氢脱氮、加氢脱芳和脱残炭能力。

优选地, 所述加氢脱残炭催化剂中, 以加氢脱残炭催化剂的总量为基准, Mo 的含量为 5~15%, Mg 的含量为 0.2%~1.5%, 优选为 0.5%~1.5%, Mo 与 S 的质量比为 1.5~3。

优选地, 所述加氢脱氮催化剂中, 以加氢脱氮催化剂的总量为基准, Mo 的含量为 6~16%, Cu 和/或 Zn 的含量为 0.5%~4.5%, Mo 与 S 的质量比为 1.5~3。

优选情况下, 本发明提供的所述方法采用固定床加氢工艺。更优选地, 沿物流方向, 所

述加氢脱残炭催化剂位于加氢脱氮催化剂上游。对具体加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂的设置方式没有特别的限定，例如可以将加氢脱残炭催化剂装填于在上床层进行加氢脱残炭反应，将加氢脱氮催化剂装填于在下床层进行加氢脱氮反应。采用该种优选实施方式，先对油品进行加氢脱残炭，然后进行加氢脱氮，更有利于强化沸腾床加氢尾油的处理效果。

优选地，所述加氢脱残炭催化剂的装填体积与加氢脱氮催化剂的装填体积之比为 1:0.3~3。

优选地，加氢脱残炭反应条件包括：反应温度为 300~420°C，反应压力为 12~25 MPa，氢油体积比为 500~2000:1，液时体积空速为 0.1~0.5 h⁻¹。

优选地，加氢脱氮反应条件包括：反应温度为 320~450°C，反应压力为 12~25 MPa，氢油体积比为 500~2000:1，液时体积空速为 0.1~0.5 h⁻¹。

进一步优选地，加氢脱氮反应温度比加氢脱残炭反应温度高至少 5°C，优选为 10~40°C。

在进一步地，该方法还包括在加氢脱残炭催化剂上游装填加氢保护剂和/或加氢脱金属催化剂。对加氢保护剂、加氢脱金属催化剂的种类和装填顺序没有特别的限定，可以按照本领域常规技术手段进行选择，本发明在此不再赘述。优选地，所述加氢保护剂的装填体积占总催化剂装填体积的 5~25%，所述加氢脱金属催化剂的装填体积占总催化剂装填体积的 5~25%。

优选地，所述加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂的装填体积占总催化剂装填体积的 50%以上，优选为 60%以上，更优选为 60~75%。

下面结合实施例及对比例来进一步说明本发明方法的制备过程和产品性能，但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

以下实施例和对比例加氢催化剂中，催化剂各组分含量通过 ICP 方法测试得到，具体方法如上文所述。

本以下实施例和对比例中，XPS 的操作条件为：光源：Mg K α ，能量步长：0.05 eV，扫描范围：200-250 eV（钼），280-300 eV（碳）。在分析钼的价态时，认为钼的 3d_{5/2} 轨道的结合能在 227-228eV 的为 0 价的钼物种，钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 228-229eV 之间的为+2 价的钼物种，钼的 3d_{5/2} 轨道结合能在 229-231eV 之间的为+4 价的钼物种，钼的 3d_{5/2} 轨道结合能大于 231eV 的为+5 或+6 价钼。

本发明实施例和对比例选用以下两种载体。

称取氧化铝干胶粉 1000.0g，加入乙酸 15.0g，丁四醇 30.0g，混合均匀后，加入含硝酸质

量分数 2.0% 的水溶液 1000.0g, 碾压 10.0 min 后, 用直径 2.0 mm 的三叶草孔板挤条。经 120°C 干燥 4.0 h 后 600°C 焙烧 4.0 h。焙烧后的载体记为 S-1, 并整型筛分到 4-6 mm 的长度。所述载体性质如下: 比表面积为 290 m²/g, 孔容为 0.96 cm³/g。

称取氧化铝干胶粉 1000.0g, 加入丁二酸 20.0g, 田菁粉 10.0g, 混合均匀后, 加入含硝酸质量分数 3.0% 的水溶液 1000.0g, 碾压 10.0 min 后, 用直径 1.8 mm 的三叶草孔板挤条。经 140°C 干燥 4.0 h 后 550°C 焙烧 4.0 h。焙烧后的载体记为 S-2, 并整型筛分到 3-5 mm 的长度。所述载体性质如下: 比表面积为 315 m²/g, 孔容为 0.82 cm³/g。

实施例 1

加氢催化剂 Cat-1 的制备:

取 20.0 g 六羰基钼和 10.0 g 柠檬酸镁, 与 120 g 甲苯和 30.0 g 乙醇混合配制成溶液 MQ-1。

取 100.0 g S-1, 用 MQ-1 浸渍, 后进行减压干燥, 干燥温度为 100°C, 真空度为 0.5 torr, 干燥时间 6.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 P-1。

将 P-1 放入高压釜中, 同时加入 250.0 g 乙酸, 密封后通入 0.5 MPa 氮气, 加热到 100°C, 恒温 24 小时, 冷却后对催化剂进行减压干燥, 干燥温度为 120°C, 真空度为 0.2 torr, 干燥时间 4.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 Y-1。

取 10 g 二叔丁基三聚硫化物与 80.0 g 甲苯配制成溶液 SQ-1。用 SQ-1 浸渍 Y-1, 后对催化剂进行减压干燥, 干燥温度为 90°C, 真空度为 0.3 torr, 干燥时间 4.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 SY-1。

取 50.0 g SY-1 装入反应釜中, 在密闭条件下, 通入 30.0 NL 的氢气, 控制反应温度为 200°C, 反应 4.0 小时, 冷却后, 用氮气进行置换, 得到的催化剂记为 Cat-1。

实施例 2

加氢催化剂 Cat-2 的制备:

取 30.0 g 六羰基钼和 10.0 g 甘氨酸镁, 与 120 g 二甲苯与 30.0 g 乙醇配制成溶液 MQ-2。

取 100.0 g S-1, 用 MQ-2 浸渍, 后进行减压干燥, 干燥温度为 120°C, 真空度为 0.2 torr, 干燥时间 5.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 P-2。

将 P-2 放入高压釜中, 同时加入 270.0 g 乙酸, 密封后通入 0.3 MPa 氮气, 加热到 120°C, 恒温 24 小时, 冷却后对催化剂进行减压干燥, 干燥温度为 110°C, 真空度为 0.2 torr, 干燥时间 4.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 Y-2。

取 10 g 叔壬基三聚硫化物与 80.0 g 四氢萘配制成溶液 SQ-2。用 SQ-2 浸渍 Y-2，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 100°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 4.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 SY-2。

取 50.0 g SY-2 装入反应釜中，在密闭条件下，通入 35.0 NL 的氢气，控制反应温度为 220°C，反应 4.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 Cat-2。

实施例 3

加氢催化剂 Cat-3 的制备：

取 40.0 g 六羰基钼和 20.0 g 水杨酸镁，与 120 g 苯和 30.0 g 乙醇配制成溶液 MQ-3。

取 100.0 g S-1，用 MQ-3 浸渍，后进行减压干燥，干燥温度为 120°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 P-3。

将 P-3 放入高压釜中，同时加入 260.0 g 乙酸酐，密封后通入 0.2 MPa 氮气，加热到 110°C，恒温 30 小时，冷却后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 120°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 Y-3。

取 10 g 叔十二烷基三聚硫化物与 80.0 g 十氢萘配制成溶液 SQ-3。用 SQ-3 浸渍 Y-3，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 SY-3。

取 50.0 g SY-3 装入反应釜中，在密闭条件下，通入 25.0 NL 的氢气，控制反应温度为 240°C，反应 3.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 Cat-3。

实施例 4

加氢催化剂 Cat-4 的制备：

取 30.0 g 六羰基钼和 15.0 g 丙酸锌，与 120 g 二甲苯配制成溶液 MQ-4。

取 100.0 g S-2，用 MQ-4 浸渍，后进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.3 torr，干燥时间 5.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 P-4。

将 P-4 放入高压釜中，同时加入 240.0 g 乙酸，密封后通入 0.3 MPa 氮气，加热到 120°C，恒温 24 小时，冷却后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 4.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 Y-4。

取 10 g 叔壬基三聚硫化物与 80.0 g 四氢萘配制成溶液 SQ-4。用 SQ-4 浸渍 Y-4，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 100°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 4.0 小时，得到的催化

剂前驱体记为 SY-4。

取 50.0 g SY-4 装入反应釜中,在密闭条件下,通入 35.0 NL 的氢气,控制反应温度为 220°C,反应 4.0 小时,冷却后,用氮气进行置换,得到的催化剂记为 Cat-4。

实施例 5

加氢催化剂 Cat-5 的制备:

取 40.0 g 六羰基钼和 20.0 g 乳酸锌,与 120 g 乙苯配制成溶液 MQ-5。

取 100.0 g S-2,用 MQ-5 浸渍,后进行减压干燥,干燥温度为 120°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 6.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 P-5。

将 P-5 放入高压釜中,同时加入 260.0 g 乙酸,密封后通入-0.4 MPa 氮气,加热到 110°C,恒温 30 小时,冷却后对催化剂进行减压干燥,干燥温度为 120°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 6.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 Y-5。

取 10 g 叔十二烷基三聚硫化物与 80.0 g 十氢萘配制成溶液 SQ-5。用 SQ-5 浸渍 Y-5,后对催化剂进行减压干燥,干燥温度为 110°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 6.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 SY-5。

取 50.0 g SY-5 装入反应釜中,在密闭条件下,通入 25.0 NL 的氢气,控制反应温度为 240°C,反应 3.0 小时,冷却后,用氮气进行置换,得到的催化剂记为 Cat-5。

实施例 6

加氢催化剂 Cat-6 的制备:

取 50.0 g 六羰基钼和 15.0 g 富马酸锌,与 120 g 四氢萘配制成溶液 MQ-6。

取 100.0 g S-2,用 MQ-6 浸渍,后进行减压干燥,干燥温度为 110°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 4.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 P-6。

将 P-6 放入高压釜中,同时加入 280.0 g 乙酸,密封后通入 0.4 MPa 氮气,加热到 120°C,恒温 32 小时,冷却后对催化剂进行减压干燥,干燥温度为 120°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 5.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 Y-6。

取 10 g 叔二己二硫化物与 80.0 g 四氢萘配制成溶液 SQ-6。用 SQ-6 浸渍 Y-6,后对催化剂进行减压干燥,干燥温度为 120°C,真空度为 0.2 torr,干燥时间 6.0 小时,得到的催化剂前驱体记为 SY-6。

取 50.0 g SY-6 装入反应釜中,在密闭条件下,通入 20.0 NL 的氢气,控制反应温度为 230°C,

反应 6.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 Cat-6。

实施例 7

加氢催化剂 Cat-7 的制备：

取 30.0 g 六羰基钼和 15.0 g 丙酸铜，与 120 g 二甲苯配制成溶液 MQ-7。

取 100.0 g S-2，用 MQ-7 浸渍，后进行减压干燥，干燥温度为 120°C，真空度为 0.3 torr，干燥时间 5.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 P-7。

将 P-7 放入高压釜中，同时加入 240.0 g 乙酸，密封后通入 0.3 MPa 氮气，加热到 120°C，恒温 24 小时，冷却后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 4.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 Y-7。

取 10 g 叔壬基三聚硫化物与 80.0 g 四氢萘配制成溶液 SQ-7。用 SQ-7 浸渍 Y-7，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 100°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 4.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 SY-7。

取 50.0 g SY-7 装入反应釜中，在密闭条件下，通入 35.0 NL 的氢气，控制反应温度为 220°C，反应 4.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 Cat-7。

实施例 8

加氢催化剂 Cat-8 的制备：

取 40.0 g 六羰基钼和 20.0 g 乳酸铜，与 120 g 乙苯配制成溶液 MQ-8。

取 100.0 g S-2，用 MQ-8 浸渍，后进行减压干燥，干燥温度为 120°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 P-8。

将 P-8 放入高压釜中，同时加入 230.0 g 乙酸酐，密封后通入 0.4 MPa 氮气，加热到 110°C，恒温 30 小时，冷却后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 120°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 Y-8。

取 10 g 叔十二烷基三聚硫化物与 80.0 g 十氢萘配制成溶液 SQ-8。用 SQ-8 浸渍 Y-8，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.2 torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 SY-8。

取 50.0 g SY-8 装入反应釜中，在密闭条件下，通入 25.0 NL 的氢气，控制反应温度为 240°C，反应 3.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 Cat-8。

对比例 1

对比加氢催化剂 DCT-S1 的制备:

取 20.0 g 钼酸铵和 10.0 g 硝酸镁, 配制 120 mL 水溶液, 记为 DQ-1。

用 DQ-1 浸渍 100.0g S-1, 后经 120°C 蒸发 5.0 小时, 500°C 被烧 5.0 小时后, 得到的催化剂记为 DCT-1。

取 1000.0 g 环己烷与 50.0 g DMDS 配制成硫化液记为 DSQ-1。

取 10.0 g DCT-1 装入反应管中, 通入氢气和 DSQ-1 进行硫化, 硫化温度为 340°C, 硫化时间为 8.0 小时, 硫化时氢气的压力为 5.0 MPa, 氢气的流量为 150 ml/L, DSQ-1 的流量为 20.0 ml/h。硫化后的催化剂记为 DCT-S1。

对比例 2

对比加氢催化剂 DCT-S2 的制备:

取 20.0 g 钼酸铵和 12.0 g 六水合硝酸镍, 配制 100 mL 水溶液, 记为 DQ-2。

用 DQ-2 浸渍 100.0g S-1, 后经 120°C 蒸发 5.0 小时, 500°C 焙烧 5.0 小时后, 得到的催化剂记为 DCT-2。

取 1000.0 g 环己烷与 50.0 g DMDS 配制成硫化液记为 DSQ-2。

将取 10.0 g DCT-2 装入反应管中, 通入氢气和 DSQ-2 进行硫化, 硫化温度为 340°C, 硫化时间为 8.0 小时, 硫化时氢气的压力为 5.0 MPa, 氢气的流量为 150 ml/L, DSQ-2 的流量为 20.0 ml/h。硫化后的催化剂记为 DCT-S2。

对比例 3

对比加氢催化剂 DCT-S3 的制备:

催化剂前驱体 P-2 以及含硫溶液 SQ-2 的制备方法同实施例 2。

用 SQ-2 浸渍 P-2, 后对催化剂进行减压干燥, 干燥温度为 100°C, 真空度为 0.2torr, 干燥时间 4.0 小时, 得到的催化剂前驱体记为 DSP-3。

取 50.0 g DSP-3 装入反应釜中, 在密闭条件下, 通入 35.0 NL 的氢气, 控制反应温度为 220°C, 反应 4.0 小时, 冷却后, 用氮气进行置换, 得到的催化剂记为 DCT-S3。

对比例 4

对比加氢催化剂 DCT-S4 的制备:

取 30.0 g 钼酸铵和 25.0 g 六水合硝酸锌，配制 120 mL 水溶液，记为 DQ-4。

用 DQ-4 浸渍 100.0g S-2，后经 120°C 蒸发 5.0 小时，500°C 焙烧 5.0 小时后，得到的催化剂记为 DCT-4。

取 1000.0 g 环己烷与 50.0 g DMDS 配制成硫化液记为 DSQ-4。

将取 10.0 g DCT-4 装入反应管中，通入氢气和 DSQ-4 进行硫化，硫化温度为 340°C，硫化时间为 8.0 小时，硫化时氢气的压力为 5.0 MPa，氢气的流量为 150 ml/L，DSQ-4 的流量为 20.0 ml/h。硫化后的催化剂记为 DCT-S4。

对比例 5

对比加氢催化剂 DCT-S5 的制备：

取 30.0 g 钼酸铵和 20.0 g 六水合硝酸镍，配制 100 mL 水溶液，记为 DQ-5。

用 DQ-5 浸渍 100.0g S-2，后经 120°C 蒸发 5.0 小时，500°C 被烧 5.0 小时后，得到的催化剂记为 DCT-5。

取 1000.0 g 环己烷与 50.0 g DMDS 配制成硫化液记为 DSQ-5。

将取 10.0 g DCT-5 装入反应管中，通入氢气和 DSQ-5 进行硫化，硫化温度为 340°C，硫化时间为 8.0 小时，硫化时氢气的压力为 5.0 MPa，氢气的流量为 150 ml/L，DSQ-5 的流量为 20.0 ml/h。硫化后的催化剂记为 DCT-S5。

对比例 6

对比加氢催化剂 DCT-S6 的制备：

催化剂前驱体 P-5 以及含硫溶液 SQ-5 的制备方法同实施例 5。

用 SQ-5 浸渍 P-5，后对催化剂进行减压干燥，干燥温度为 110°C，真空度为 0.2torr，干燥时间 6.0 小时，得到的催化剂前驱体记为 DSP-5。

取 50.0 g DSP-5 装入反应釜中，在密闭条件下，通入 25.0 NL 的氢气，控制反应温度为 240°C，反应 3.0 小时，冷却后，用氮气进行置换，得到的催化剂记为 DCT-S6。

对比例 7

加氢催化剂 DCT-S7 的制备：

取 30.0 g 钼酸铵和 25.0 g 六水合硝酸铜，配制 120 mL 水溶液，记为 DQ-7。

用 DQ-7 浸渍 100.0g S-2，后经 120°C 蒸发 5.0 小时，500°C 焙烧 5.0 小时后，得到的催

化剂记为 DCT-7。

取 1000.0 g 环己烷与 50.0 g DMDS 配制成硫化液记为 DSQ-7。

将取 10.0 g DCT-7 装入反应管中，通入氢气和 DSQ-7 进行硫化，硫化温度为 340℃，硫化时间为 8.0 小时，硫化时氢气的压力为 5.0 MPa，氢气的流量为 150 ml/L，DSQ-7 的流量为 20.0 ml/h。硫化后的催化剂记为 DCT-S7。

表 1 实施例和对比例所得催化剂的表征结果

催化剂编号	Mo/wt%	二价金属/wt%	S/wt%	Mo:S 质量比
Cat-1	6.3	1.0	3.4	1.9
Cat-2	9.2	1.1	4.7	1.9
Cat-3	11.5	1.3	5.6	2.0
Cat-4	9.0	3.8	4.5	2.0
Cat-5	11.4	4.2	5.7	2.0
Cat-6	13.6	4.1	6.8	2.0
Cat-7	9.4	4.0	5.1	1.8
Cat-8	11.1	4.2	5.9	1.9
DCT-S1	9.0	1.1	7.6	1.2
DCT- S2	8.9	-	6.5	1.4
DCT-S3	9.1	1.0	5.8	1.6
DCT-S4	12.1	4.0	8.8	1.4
DCT-S5	12.3	-	8.9	1.4
DCT-S6	11.2	4.1	7.0	1.6
DCT-S7	12.3	4.2	9.1	1.3

表 2 实施例和对比例所得催化剂的价态分析结果

催化剂编号	0 价 Mo 占比/%	+2 价 Mo 占比/%	+4 价 Mo 占比/%
Cat-1	21.6	67.4	6.6
Cat-2	19.7	62.3	8.0
Cat-3	22.2	63.4	11.8

Cat-4	20.1	57.6	18.3
Cat-5	18.6	62.7	15.1
Cat-6	20.5	62.9	10.8
Cat-7	19.4	59.8	16.8
Cat-8	21.1	60.2	15.7
DCT-1	<1	2.6	76.4
DCT-2	<1	1.9	75.5
DCT-3	2.2	36.4	53.5
DCT-4	<1	1.3	79.4
DCT-5	<1	2.4	77.9
DCT-6	5.9	36.7	55.0
DCT-7	<1	1.1	74.3

测试例和对比测试例

对上述实施例和对比例所得的催化剂进行级配装填（见表 4），采用固定床工艺开展加氢评价实验，采用的沸腾床装置加氢生成油性质见表 3。

在反应器中，按照物流方向，依次装填加氢保护剂（FZC-100B）、加氢脱金属催化剂（FZC-204A）、加氢脱残炭催化剂、加氢脱氮催化剂，且四者的装填体积比例为 1:2:2:3。

操作条件包括：加氢保护剂和加氢脱金属催化剂的反应温度为 360℃，脱残炭段反应温度 375℃，脱氮段反应温度为 395℃，反应压力 19.0 MPa，氢油体积比 1600:1，液时体积空速为 0.15 h⁻¹。反应评价 1500 h 后针对加氢生成油不低于 300℃馏分中，残炭值和氮含量进行分析，结果如表 4 所示。

表 3 沸腾床渣油加氢生成油性质

项目	数值	项目	数值
密度/g·cm ⁻³	0.995	氮含量，μg/g	3466
钒+镍含量，μg/g	44.38	H/C 原子比	1.41
硫含量，μg/g	3707	康氏残炭，%	17.1

表 4

编号	加氢脱残炭剂	加氢脱氮炭剂	氮含量, $\mu\text{g/g}$	康氏残炭, %
测试例 1	Cat-1	Cat-4	993	5.9
测试例 2	Cat-2	Cat-5	825	4.9
测试例 3	Cat-3	Cat-6	690	4.4
测试例 4	Cat-2	Cat-7	868	5.0
测试例 5	Cat-3	Cat-8	721	4.6
测试例 6	Cat-3	Cat-3	855	4.9
测试例 7	Cat-6	Cat-6	798	5.1
测试例 8	Cat-2	DCT-S6	1186	6.3
测试例 9	DCT-S3	Cat-5	1102	6.4
对比测试例 1	DCT-S1	DCT-S4	1453	8.1
对比测试例 2	DCT-S2	DCT-S5	1582	8.9
对比测试例 3	DCT-S3	DCT-S6	1209	6.8
对比测试例 4	DCT-S2	DCT-S7	1486	6.7

从表 4 评价结果中可以看出, 本发明提供的方法, 在深度加工低硫的沸腾床渣油加氢生成油时, 具有良好的加氢脱氮和加氢脱残炭活性, 并具有良好的稳定性。

权利要求书

1、一种加氢催化剂，其特征在于，所述加氢催化剂包括载体和活性组分，所述活性组分包括 Mo 以及二价金属，所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 3~18%，二价金属的含量为 0.1~7%，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，Mo 与 S 的质量比为 1.5~3；

优选地，以加氢催化剂的总重量为基准，Mo 的含量为 5~16%，二价金属的含量为 0.2~4.5%，Mo 与 S 的质量比为 1.6~2.4；

优选地，以加氢催化剂的总重量为基准，载体的含量为 75~92%，Mo、二价金属以及 S 的总含量为 8~25%。

3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，所述加氢催化剂由载体和活性组分以及 S 元素组成，所述活性组分为 Mo 以及二价金属。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的催化剂，其中，经 XPS 测试，所述催化剂中，Mo 包括+2 价 Mo、0 价 Mo 和+4 价 Mo；

优选地，+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~75%，0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 10~32%，+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 1~25%；

进一步优选地，+2 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 50~70%，0 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 15~29%，+4 价 Mo 占总 Mo 以原子计的 4~25%。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的催化剂，其中，经 XPS 测试，所述催化剂中，+2 价 Mo、0 价 Mo 和+4 价 Mo 的总和占总 Mo 以原子计的 90%以上，优选为 90~99%。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的催化剂，其中，

所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆和无定形硅铝中的至少一种。

7、一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

（1）通过浸渍法向载体引入六羰基钼以及有机二价金属化合物，得到催化剂前驱体 I；所述二价金属选自 Mg、Zn 和 Cu 中的至少一种；

（2）在惰性气体的存在下，将分散剂与所述催化剂前驱体 I 接触，得到催化剂前驱体 II；

该方法还包括步骤（3-1）或者步骤（3-2），其中，

步骤（3-1）包括对所述催化剂前驱体 II 进行硫化，所述硫化使得制得的加氢催化剂中，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上，优选为 1.5~3；

步骤(3-2)包括用含有多硫化合物的浸渍液浸渍催化剂前驱体 II, 然后进行干燥。

8、根据权利要求 7 所述的方法, 其中,

步骤(1)包括: 采用含有六羰基钼和有机二价金属化合物的浸渍液浸渍所述载体, 然后进行干燥;

优选地, 所述浸渍为等体积浸渍法或过量浸渍法;

和/或, 所述干燥为减压真空干燥, 优选地, 所述干燥的条件包括: 干燥温度为 60~120°C, 优选 80~100°C, 干燥的真空度为 0.1~2 torr, 优选为 0.2~1 torr, 干燥时间为 1~10 小时, 优选为 2~8 小时。

9、根据权利要求 8 所述的方法, 其中,

所述浸渍液中的溶剂为乙醇、苯、甲苯、二甲苯、乙苯和四氢萘中的至少一种;

优选地, 所述浸渍液中, 六羰基钼的浓度为 0.2~3.5 mol/L, 优选为 0.3~2 mol/L;

优选地, 所述浸渍液中, 有机二价金属化合物的浓度为 0.02~0.9mol/L。

10、根据权利要求 7-9 中任意一项所述的方法, 其中,

所述有机二价金属化合物包括有机镁化合物、有机锌化合物和有机铜化合物中的至少一种;

优选地, 所述有机镁化合物选自柠檬酸镁、甘氨酸镁、葡萄糖酸镁、水杨酸镁和月桂酸镁中的至少一种;

优选地, 所述有机锌化合物选自丙酸锌、辛酸锌、乳酸锌和富马酸锌中的至少一种;

优选地, 所述有机铜化合物选自丙酸铜、环烷酸铜、柠檬酸铜、乙酰丙酮铜和乳酸铜中的至少一种;

优选地, 所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆和无定形硅铝中的至少一种。

11、根据权利要求 7-10 中任意一项所述的方法, 其中, 所述载体、六羰基钼以及有机二价金属化合物的用量使得制得的加氢催化剂中, 以加氢催化剂的总重量为基准, Mo 的含量为 3~18%, 优选为 5~16%, 二价金属的含量为 0.1~7%, 优选为 0.2~4.5%。

12、根据权利要求 7-11 中任意一项所述的方法, 其中, 步骤(2)中, 相对于 1g 所述催化剂前驱体 I, 分散剂的用量为 1~10g, 优选为 2~5g;

优选地, 所述分散剂选自乙酸、乙酸酐、柠檬酸、丙二酸二甲酯、丙二酸和丁二酸中的至少一种; 进一步优选地, 所述分散剂为乙酸和/或乙酸酐;

优选地, 步骤(2)所述接触的条件包括: 压力为 0~1MPa, 优选 0.1~0.5 MPa, 温度为 80~180°C, 优选 100~150°C, 时间为 8~36 小时, 优选 12~24 小时;

优选地，该方法还包括在步骤（2）所述接触之后，将剩余的分散剂通过蒸发干燥优选通过减压真空干燥除去；优选地，所述蒸发干燥的条件包括：干燥温度为 80~150℃，优选 100~120℃，干燥的真空度为 0.1~2 torr，优选 0.2~1 torr，干燥时间为 1~8 小时，优选 2~6 小时。

13、根据权利要求 7-12 中任意一项所述的方法，其中，步骤（3-2）中，所述多硫化合物选自二叔丁基多硫化物、叔壬基多硫化物、叔十二烷基多硫化物和二己二硫化物中的至少一种；

优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液中的溶剂为环己烷、正庚烷、正辛烷、四氢萘、十氢萘、甲苯和二甲苯中的至少一种；

优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液的质量浓度为 2~20%，优选 3~15%；

优选地，所述含有多硫化合物的浸渍液和所述催化剂前驱体 II 的用量使得制得的加氢催化剂中，Mo 与 S 的质量比在 1.5 以上，优选为 1.5~3。

14、根据权利要求 7-13 中任意一项所述的方法，其中，步骤（3-2）还包括对干燥得到的物料进行氢气处理；

优选地，所述氢气处理在氢气气氛下进行，所述氢气气氛由含氢气体提供，优选所述含氢气体中氢气含量不低于 50 体积%，优选为 50~100 体积%；

优选地，所述氢气处理的条件包括：相对于 1g 所述干燥得到的物料，氢气用量为 0.1~1NL，优选 0.2~0.8 NL；所述氢气处理温度为 180~300℃，优选 200~260℃，处理时间为 2~10 小时，优选 3~6 小时；进一步优选所述氢气处理在密闭条件下进行。

15、权利要求 7-14 中任意一项所述的方法制备得到的加氢催化剂。

16、权利要求 1-6 和 15 中任意一项所述的加氢催化剂在油品加氢处理中的应用。

17、一种油品加氢处理方法，该方法包括：在加氢处理条件下，将油品与权利要求 1-6 和 15 中任意一项所述的加氢催化剂进行接触反应；

优选地，所述加氢处理条件包括：反应氢气压力为 4~25MPa，优选 12~25MPa，氢油体积比为 200: 1~2500: 1，优选 500: 1~2000: 1，体积空速为 0.1~3h⁻¹，优选 0.1~0.5h⁻¹，反应温度 280~480℃，优选为 300~450℃；

优选地，所述油品中，硫的质量含量为 0~5000 ppm，氮与硫的质量比为 0.5~2；

优选地，所述油品选自沸腾床加氢尾油、低硫煤焦油和低硫费托合成油中的至少一种，更优选为沸腾床加氢尾油；

优选地，所述沸腾床加氢尾油的性质包括：密度为 0.95~1.05 g/cm³，硫的质量含量为 8000

ppm 以下, 优选为 1500~7000 ppm, 氮的质量含量为 500~5000ppm, 残炭质量含量为 8%~25%。

18、根据权利要求 17 所述的方法, 其中, 该方法包括: 在加氢处理条件下, 将沸腾床加氢尾油与至少一种加氢脱残炭催化剂和至少一种加氢脱氮催化剂进行接触反应, 其中, 所述加氢脱残炭催化剂和加氢脱氮催化剂各自独立地为权利要求 1-6 和 15 中任意一项所述的加氢催化剂, 其中, 所述加氢脱残炭催化剂中, 所述二价金属为 Mg, 所述加氢脱氮催化剂中, 所述二价金属为 Cu 和/或 Zn;

优选地, 所述加氢脱残炭催化剂中, 以加氢脱残炭催化剂的总量为基准, Mo 的含量为 5~15%, Mg 的含量为 0.2%~1.5%, 优选为 0.5%~1.5%, Mo 与 S 的质量比为 1.5~3; 所述加氢脱氮催化剂中, 以加氢脱氮炭催化剂的总量为基准, Mo 的含量为 6~16%, Cu 和/或 Zn 的含量为 0.5%~4.5%, Mo 与 S 的质量比为 1.5~3。

19、根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 所述方法采用固定床加氢工艺, 沿物流方向, 所述加氢脱残炭催化剂位于加氢脱氮催化剂上游;

优选地, 所述加氢脱残炭催化剂的装填体积与加氢脱氮催化剂的装填体积之比为 1:0.3~3。

20、根据权利要求 19 所述的方法, 其中,

加氢脱残炭反应条件包括: 反应温度为 300~420°C, 反应压力为 12~25 MPa, 氢油体积比为 500~2000:1, 液时体积空速为 0.1~0.5 h⁻¹;

和/或, 加氢脱氮反应条件包括: 反应温度为 320~450°C, 反应压力为 12~25 MPa, 氢油体积比为 500~2000:1, 液时体积空速为 0.1~0.5 h⁻¹。