

权 利 要 求

- 1、一种加氢催化剂，该催化剂包括载体和负载在所述载体上的加氢活性金属组分，所述加氢活性金属组分含有至少一种 VIB 族金属组分以及至少一种 VIII 族金属组分，所述载体由含磷氧化铝构成；

该加氢催化剂经氢气程序升温还原方法（H₂-TPR）测量时，位于 300-500℃ 处的低温还原峰的峰高 $P_{\text{低温峰}}$ 与位于 650-850℃ 处的高温还原峰的峰高 $P_{\text{高温峰}}$ 的比值 $S = P_{\text{低温峰}} / P_{\text{高温峰}}$ 为 0.5-2.0；优选为 0.7-1.9，进一步优选为 0.8-1.8。

- 2、根据权利要求 1 所述的加氢催化剂，其中：

所述 VIB 族金属组分的分布因子 $\sigma_{\text{VIB}}(\text{R})$ 为 0.5-3.5，优选 0.8-3；

且

所述 VIII 族金属组分的分布因子 $\sigma_{\text{VIII}}(\text{R})$ 为 0.5-3.5，优选 0.8-3。

- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的加氢催化剂，其中，所述含磷氧化铝的 IR 谱图中， $(I_{3670} + I_{3580}) / (I_{3770} + I_{3720})$ 为 1.9-2.8，优选为 2-2.7；其中， I_{3670} 为 3670 cm⁻¹ 处的峰高， I_{3580} 为 3580 cm⁻¹ 处的峰高， I_{3770} 为 3770 cm⁻¹ 处的峰高， I_{3720} 为 3720 cm⁻¹ 处的峰高。

- 4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的加氢催化剂，其中：

- 所述 VIB 族金属组分为 Mo 和/或 W，所述 VIII 族金属组分为 Co 和/或 Ni；

优选地，以所述加氢催化剂的总量为基准，所述催化剂包含 30-99 重量%的载体，以氧化物计 0.5-50 重量%的 VIB 族金属组分，和以氧化物计 0.5-20 重量%的 VIII 族金属组分；

- 进一步优选地，以所述加氢催化剂的总量为基准，所述催化剂包含 40-94 重量%的载体，以氧化物计 5-45 重量%的 VIB 族金属组分，和以氧化物计 1-15 重量%的 VIII 族金属组分。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的加氢催化剂，其中，以氧化物计并以载体的总量为基准，所述载体包含 94-99 重量%，优选 95-98 重量%的 Al₂O₃；和 1-6 重量%，优选 2-5 重量%的 P₂O₅。

- 6、根据权利要求 3 所述的加氢催化剂，其中，所述含磷氧化铝由含磷拟薄水铝石焙烧得到，所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$ ，其中 $h = D(031)/D(020)$ ，所述 D(031) 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中

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

7、一种含磷拟薄水铝石，以氧化物计并以所述含磷拟薄水铝石的干基重量为基准，包含 94-99 重量%、优选 95-98 重量%的 Al_2O_3 ，和 1-6 重量%、优选 2-5 重量%的 P_2O_5 ，

10 其中所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.7 \leq h \leq 3$ ，其中 $h = D(031)/D(020)$ ，所述 $D(031)$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(031)峰所代表的晶面的晶粒尺寸， $D(020)$ 表示拟薄水铝石晶粒的 XRD 谱图中(020)峰所代表的晶面的晶粒尺寸，所述(031)峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $34-43^\circ$ 的峰，所述(020)峰是指 XRD 谱图中 2θ 为 $10-15^\circ$ 的峰， $D =$
15 $K\lambda / (B\cos\theta)$ ， K 为 Scherrer 常数， λ 为靶型材料的衍射波长， B 为衍射峰的半峰宽， 2θ 为衍射峰的位置；更优选地，所述含磷拟薄水铝石的 h 满足 $1.9 \leq h \leq 3$ ，优选满足 $2.2 \leq h \leq 2.8$ 。

8、一种含磷拟薄水铝石的制备方法，包括以下步骤：

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

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

25 9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，步骤 1) 的所述沉淀反应和水解反应的温度各自独立地为 $30-90^\circ C$ ；

优选地，所述沉淀反应的条件包括：反应温度为 $40-90^\circ C$ ，优选为 $45-80^\circ C$ ，反应时间为 10-60 分钟，优选为 10-30 分钟；所述水解反应的条件包括：反应温度为 $40-90^\circ C$ ，优选为 $45-80^\circ C$ ，反应时间为 2-30
30 小时，优选为 2-20 小时。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其中所述晶粒生长调节剂为能够调节拟薄水铝石晶粒在(020)晶面和(031)晶面的生长速度的

物质；

优选地，所述晶粒生长调节剂选自多羟糖醇、其对应羧酸的盐和硫酸盐中的至少一种；进一步优选地，所述晶粒生长调节剂选自山梨糖醇、葡萄糖、葡萄糖酸、葡萄糖酸盐、核糖醇、核糖酸、核糖酸盐和硫酸盐中的至少一种；

优选地，所述沉淀反应中，所述晶粒生长调节剂的用量为无机含铝化合物重量（以氧化铝计）的 1-10 重量%，优选为 1.5-8.5 重量%，更进一步优选为 2-6 重量%；

优选地，所述水解反应中，所述晶粒生长调节剂的用量为有机含铝化合物重量（以氧化铝计）的 1-10 重量%，优选为 1.5-8.5 重量%，更进一步优选为 2-6 重量%。

11、根据权利要求 8-10 中任一项所述的制备方法，其中：

所述含磷化合物选自磷酸、磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸氢二铵、磷酸钠、磷酸钾或它们的任意组合；优选地，所述含磷化合物的用量使所得含磷拟薄水铝石中，以氧化物计并以含磷拟薄水铝石的干基重量为基准， P_2O_5 的含量为 1-6 重量%，优选为 2-5 重量%，

所述无机含铝化合物选自铝盐、铝酸盐或它们的组合；

所述有机含铝化合物选自能与水发生水解反应、产生水合氧化铝沉淀的烷氧基铝；

所述酸选自硫酸、盐酸、硝酸、碳酸、磷酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、草酸或它们的各种组合；和/或

所述碱选自偏铝酸钠、偏铝酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水或它们的各种组合。

12、根据权利要求 8-11 中任一项所述的制备方法，其中，步骤 2) 的老化条件包括：老化温度为 50-95℃，优选为 55-90℃；老化时间为 0.5-8 小时，优选为 2-6 小时。

13、一种加氢催化剂的制备方法，包括如下步骤：

i) 提供含磷拟薄水铝石，优选地所述含磷拟薄水铝石为根据权利要求 7 所述的含磷拟薄水铝石或者根据权利要求 8-12 中任一项所述的制备方法得到的含磷拟薄水铝石；

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

以及至少一种 VIII 族金属组分；以及

iii) 对所述加氢催化剂前体进行焙烧，得到加氢催化剂，其中所述焙烧的条件包括：焙烧温度为 560-800℃、优选 610-780℃，更优选 630-750℃，最优选 650-730℃；焙烧时间为 1-10 小时，优选 3-6 小时。

5 14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中所述步骤 ii) 进一步包括：

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

10 B) 将所述加氢活性金属组分负载到步骤 A) 所得的成型物上，任选进行干燥，得到所述加氢催化剂前体；

优选地，所述步骤 B) 进一步包括用含有至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物的浸渍液浸渍所述成型物，然后干燥，得到所述加氢催化剂前体；

15 优选地，步骤 B) 所述干燥的条件包括：干燥温度为 50-350℃，优选 80-250℃；干燥时间为 1-12 小时，优选 2-8 小时。

15、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中所述步骤 ii) 进一步包括：将所述含磷拟薄水铝石与所述加氢活性金属组分的前驱体混合、成型并干燥，得到所述加氢催化剂前体；

20 优选地，所述将含磷拟薄水铝石与加氢活性金属组分的前驱体混合包括将至少一种 VIB 族金属化合物和至少一种 VIII 族金属化合物与所述含磷拟薄水铝石混捏；

优选地，所述干燥的条件包括：干燥温度为 50-350℃，优选 80-250℃；干燥时间为 1-12 小时，优选 2-8 小时。

25 16、根据权利要求 15 所述的制备方法，其中，所述加氢活性金属组分的前驱体选自所述加氢活性金属组分的盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种；

30 优选地，所述 VIB 族金属组分的前驱体选自氧化钼、钼酸盐、仲钼酸盐、磷钼酸盐、氧化钨和钨酸盐中的至少一种，更优选选自氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵、磷钼酸、偏钨酸铵、磷钨酸和仲钨酸铵中的至少一种。

优选地，所述 VIII 族金属组分的前驱体选自硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴以及镍的硝酸盐、氯化物、甲酸盐、乙酸盐、磷酸

盐、柠檬酸盐、草酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、磷化物、硫化物、铝酸盐、氧化物中的至少一种。

17、根据权利要求 13-16 中任一项所述的制备方法，其中步骤 iii) 所述焙烧的升温速度为 50-600℃/小时，优选为 100-550℃/小时。

5 18、根据权利要求 13-17 中任一项所述的制备方法，其中，所述 VIB 族金属组分为 Mo 和/或 W，所述 VIII 族金属组分为 Co 和/或 Ni；

优选地，所述加氢活性金属组分的用量使所得加氢催化剂中，以所述加氢催化剂的总量为基准，载体的含量为 30-99 重量%，优选 40-94 重量%；以氧化物计，所述 VIB 族金属组分的含量为 0.5-50 重量%，

10 优选 5-45 重量%；且以氧化物计，所述 VIII 族金属组分的含量为 0.5-20 重量%，优选 1-15 重量%。

19、权利要求 1-6 中任一项所述的加氢催化剂或者权利要求 13-18 中任一项所述的制备方法制得的加氢催化剂在烃油加氢反应中的应用。