



(21)申請案號：112113693

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : **B01J27/051 (2006.01)**

B01J21/04 (2006.01)

B01J32/00 (2006.01)

B01J35/60 (2024.01)

B01J37/00 (2006.01)

B01J37/20 (2006.01)

C10G45/08 (2006.01)

C10G45/38 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/19 中國大陸 202211136689.1

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY (CN)

中國大陸

(72)發明人：蔣淑嬌(CN)；丁思佳(CN)；袁勝華(CN)；耿新國(CN)；楊剛(CN)；張成(CN)；隋寶寬(CN)

(74)代理人：花瑞銘

(56)參考文獻：

CN 1268433C

CN 109569664B

CN 112705222A

審查人員：陳思廷

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

加氫催化劑及其製備方法和應用

(57)摘要

本發明公開了一種及其製備方法和應用，所述加氫催化劑為硫化態加氫催化劑，包括載體以及活性組分 A、活性組分 B 和改性助劑組分，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種；其中，所述加氫催化劑採用 TEM-EDS 方法表徵，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的 60%-98%。本發明提供的加氫催化劑具有較好的加氫處理能力以及穩定性。



公告本

I851140

【發明摘要】

【中文發明名稱】 加氫催化劑及其製備方法和應用

【中文】

本發明公開了一種及其製備方法和應用，所述加氫催化劑為硫化態加氫催化劑，包括載體以及活性組分A、活性組分B和改性助劑組分，所述活性組分A選自第VIII族金屬元素中的至少一種，所述活性組分B選自第VIB族金屬元素中的至少一種，所述改性助劑組分選自IB、IIA、IIB、IIIA和VIA族元素中的至少一種；其中，所述加氫催化劑採用TEM-EDS方法表徵，分佈在A-B-S活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的60%-98%。本發明提供的加氫催化劑具有較好的加氫處理能力以及穩定性。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 加氫催化劑及其製備方法和應用

【技術領域】

【0001】 本發明屬加氫催化劑領域，涉及一種加氫催化劑及其製備方法和應用。

【先前技術】

【0002】 目前渣油加氫處理使用的活性相主要以Co(Ni)-Mo(W)-S類型為主，為了更好的應對不同的需求，在催化劑製備過程中可以對活性相進行雜原子改性，來提高催化劑的使用性能。

【0003】 CN101722039A公開一種加氫催化劑及其製備方法，在催化劑製備過程中引入鎳和稀土金屬元素，對催化劑進行改性處理。此種改性方法助劑以改性載體為主，提升效果有限而且會導致在加工重油過程中，活性金屬的遷移現象嚴重。

【0004】 CN113559875A公開一種加氫催化劑及其製備方法，在載體的製備過程中，引入助劑磷和鎂，起到了調節孔道結構的作用和催化劑的孔道擴散作用。這種方法仍然以載體改性為主，沒有對活性相進行有針對性的修飾，對一些非常規劣質原料的加氫處理缺乏適應性。

【0005】 CN101844081A公開一種選擇加氫催化劑的製備方法，在活性金屬浸漬過程中，引入鋅助劑，來提高催化劑加氫脫硫效果。此種改性

方法，鋅和鎳難以同步硫化，而導致很多沒有被Zn修飾的活性相，對處理劣質油品，尤其是硫含量較高的渣油時，脫硫活性不足。

【發明內容】

【0006】 為了克服現有技術加氫催化劑加氫處理能力、原料油適應性以及穩定性有待進一步提高的問題，本發明提供一種加氫催化劑及其製備方法和應用，本發明提供的加氫催化劑具有較好的加氫處理能力以及穩定性，適合多種類型原料油的處理。

【0007】 本發明第一方面提供一種加氫催化劑，所述加氫催化劑為硫化態加氫催化劑，包括載體以及活性組分 A、活性組分 B 和改性助劑組分，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種；

【0008】 其中，所述加氫催化劑採用 TEM-EDS 方法表徵，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的 60%-95%，優選為 75%-90%。

【0009】 本發明提供的加氫催化劑中，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量較高，使得改性助劑組分能夠更好的發揮作用，與 A-B-S 活性相有效結合。

【0010】 本發明的發明人在研究過程中發現，現有技術大多重點強調在氧化態加氫催化劑中引入助劑金屬的問題，但本發明的發明人發現這種改性沒有定位化，缺乏針對性，存在效果欠佳，油品適應性和穩定性不

足等問題。

【0011】 本發明第二方面提供一種加氫催化劑的製備方法，該方法包括以下步驟：

【0012】 (1) 對氧化態加氫催化劑進行硫化，得到硫化態加氫催化劑；

【0013】 (2) 將所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理；

【0014】 (3) 將步驟(2)得到的處理後的催化劑與含有改性助劑組分前驅物的物料進行接觸反應；

【0015】 其中，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種。

【0016】 本發明提供的加氫催化劑的製備方法中先對氧化態加氫催化劑進行硫化，然後進行失硫化，使需要改性的金屬活性相處於特定的失硫高活性狀態，活性相邊緣外層為暴露的活性金屬，同時可以有效保留加氫活性相中內部的三配位硫原子以及穩定的 A-B-S 晶體結構，改性助劑組分可以更有效的與活性相外層金屬相接觸，使所得加氫催化劑中，改性助劑組分（以 R 表示）與 A、B 和 S 形成了 R-A-B-S 組合混合活性相，實現改性的目的。

【0017】 本發明第三方面提供第一方面所述加氫催化劑或者第二方面所述方法製備的加氫催化劑在油品加氫中的應用。

【0018】 將本發明提供的催化劑應用於油品加氫中，具有較好的加氫處理能力以及穩定性。不同改性助劑組分的選擇，還使得本發明提供的催化劑具有額外的優勢，例如選擇性。

【實施方式】

【0019】 在本文中所披露的範圍的端點和任何值都不限於該精確的範圍或值，這些範圍或值應當理解為包含接近這些範圍或值的值。對於數值範圍來說，各個範圍的端點值之間、各個範圍的端點值和單獨的點值之間，以及單獨的點值之間可以彼此組合而得到一個或多個新的數值範圍，這些數值範圍應被視為在本文中具體公開。

【0020】 本發明中，除非另有其他明確說明，否則百分比、百分含量均以質量計。

【0021】 本發明第一方面提供一種加氫催化劑，所述加氫催化劑為硫化態加氫催化劑，包括載體以及活性組分 A、活性組分 B 和改性助劑組分，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種；

【0022】 其中，所述加氫催化劑採用 TEM-EDS 方法表徵，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的 60%-98%。

【0023】 根據本發明，所述 A-B-S 活性相具有加氫催化劑領域的常規釋義，A-B-S 活性相是指加氫催化劑的有效活性中心，該概念由 Haldor Topsoe 公司於 1984 年提出。

【0024】 在本發明中，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量以 $R-A-B-S/R_{總}$ 表示，其中，R 表示改性助劑組分，R-A-B-S 表示分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量， $R_{總}$

表示催化劑中改性助劑組分的總含量。本發明 R-A-B-S/R_總 通過 TEM-EDS（透射電鏡-能量彌散 X 射線譜）方法表徵得到，採用的儀器型號為，日本 JEOL JEM2200FS 型發射透射電子顯微鏡，配有掃描透射附件和美國 EDAX 公司 X 射線能譜附件。電鏡加速電壓 200KV,STEM 模式中，聚光鏡光欄取 2，Spote size 為 0.5nm。測定過程如下：將催化劑顆粒磨碎，採用懸浮法製樣，將 0.1g 催化劑樣品放入 2mL 容器中，用無水乙醇超聲分散，取上清液，用滴管取二-三滴，滴在直徑 3mm 樣品網上，經乾燥得到待測樣品，然後採用 TEM 對待測樣品進行觀察分析，然後結合 EDS 對 TEM 觀察到活性相區域內的改性助劑組分的含量分佈進行統計，以改性助劑組分的相應峰面積計，得出分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量與總改性助劑組分含量的比值（用 R-A-B-S/R_總 表示），本發明 R-A-B-S/R_總 是通過選擇 40 張 TEM 圖像結合 EDS 分析得到的數據取平均值得到。

【0025】 根據本發明的一種優選實施方式，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的 75%-98%，例如為 75%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0026】 現有技術中，改性助劑組分往往在氧化態催化劑中引入，然後進行硫化，現有技術採用先結合後形成活性相的方式，真正發揮有效作用的改性助劑組分占比相對較小，本發明的發明人在研究後發現，現有技術分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的改性助劑組分含量與總改性助劑組分含量的比值一般在 30%以下。

【0027】 根據本發明的一種優選實施方式，所述加氫催化劑採用

TEM-EDS 方法表徵，A-B-S 活性相邊角位的硫含量占 A-B-S 活性相中總硫含量的 6.0%以下，優選為 0.5%-4.5%，例如為 0.5%、1%、2%、3%、4%、4.5%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。採用該種優選實施方式，使活性相邊角位硫含量適度降低，有利於活性組分原子的空軌道暴露在外，強化金屬修飾過程中，活性相對改性助劑組分有機物的吸附，使改性助劑組分更好的固定在活性相的邊角位上。

【0028】 A-B-S 活性相邊角位的硫含量占 A-B-S 活性相中總硫含量以 $S_{\text{邊角位}}/S_{\text{總}}$ 表示，其中， $S_{\text{邊角位}}$ 表示 A-B-S 活性相邊角位的硫含量， $S_{\text{總}}$ 表示 A-B-S 活性相中總硫含量。本發明 $S_{\text{邊角位}}/S_{\text{總}}$ 通過 TEM-EDS (透射電鏡-能量彌散 X 射線譜) 方法表徵得到，採用的儀器型號同上。測定過程如下：將催化劑顆粒磨碎，採用懸浮法製樣，將 0.1g 催化劑樣品放入 2mL 容器中，用無水乙醇超聲分散，取上清液，用滴管取二-三滴，滴在直徑 3mm 樣品網上，經乾燥得到待測樣品，採用 TEM 對待測樣品進行觀察分析，然後結合 EDS 對 TEM 觀察到活性相區域內的 S 的含量分佈進行統計。本發明定義距離活性相邊緣端點小於 1nm 處為活性相的邊角位。選取任意一個 TEM 電鏡下觀察得到的活性相，再結合 EDS 對活性相距離邊緣端點小於 1nm 處的硫含量以及活性相中的硫含量進行統計分析，以硫的相應峰面積計，得到 A-B-S 活性相邊角位的硫含量占 A-B-S 活性相中總硫含量，(用 $S_{\text{邊角位}}/S_{\text{總}}$ 表示)。本發明 $S_{\text{邊角位}}/S_{\text{總}}$ 是通過選擇 40 張 TEM 圖像結合 EDS 分析得到的數據取平均值得到。

【0029】 現有技術中對 Ni-Mo-S 型加氫活性相的改性方法中，助劑元素在活性金屬為氧化物前驅體狀態時便已經引入，在活性金屬發生硫化

時，助劑元素很難高選擇性負載在活性相上，直接修飾效果較差。且現有技術中提供的硫化態催化劑， $S_{\text{邊角位}}/S_{\text{總}}$ 的值較大。

【0030】 根據本發明，優選地，以加氫催化劑的質量為基準，以元素計，活性組分 A 的含量為 1-10%，優選 1.5%-6%，例如為 1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值；以元素計，活性組分 B 的含量為 6%-24%，優選 8%-18%，例如為 8%、9%、10%、12%、14%、16%、18%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0031】 根據本發明，優選地，以加氫催化劑的質量為基準，以元素計，改性助劑組分的含量為 0.2%-4%，優選 0.8%-4%，例如為 0.8%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。本發明採用較少的改性助劑組分即可有效改善加氫催化劑的性能。

【0032】 根據本發明，優選地，以加氫催化劑的質量為基準，硫元素的含量為 3%-20%，優選 4%-15%，例如為 4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0033】 在本發明中，加氫催化劑中，活性組分 A、活性組分 B、改性助劑組分以及硫元素的含量通過 ICP 測得，所用設備為 PE 公司生產 OPTIMA 7000 DV 型原子發射光譜儀。將 0.1 g 樣品溶解在體積比為 3HCl:1HNO₃:0.5HF 的混合溶液中，後將混合溶液用去離子水稀釋至某一體積，使溶液中待測元素的含量在 1-10 ppm 之間，然後進行測定。

【0034】 根據本發明的一種特別優選實施方式，以加氫催化劑的質量為基準，以元素計，活性組分 A 的含量為 1-10%，優選 1.5%-6%；以元素計，活性組分 B 的含量為 6%-24%，優選 8%-18%，以元素計，改性助劑組分的含量為 0.2%-4%，優選 0.8%-4%，硫元素的含量為 3%-20%，優選 4%-15%，載體的含量為 42-89%，優選 57-85%。

【0035】 根據本發明提供的加氫催化劑，其中還可以含有其他組分，可以知曉的是，加氫催化劑中所有組分含量之和為 100%。

【0036】 根據本發明的一種優選實施方式，所述活性組分 A 為 Co 和/或 Ni，所述活性組分 B 為 Mo 和/或 W。

【0037】 根據本發明，優選地，所述活性組分 A 為 Ni，所述活性組分 B 為 Mo。採用該種優選實施方式的催化劑更有利於重質油的加氫處理。

【0038】 本發明對所述改性助劑組分的具體種類選擇範圍較寬，上述種類均可以實現本發明提高加氫催化劑加氫處理能力以及穩定性的目的。另外，選自特定改性助劑組分種類可以使得加氫催化劑具有額外的優勢，更加適用於特定油品的處理。

【0039】 優選地，所述改性助劑組分選自 Cu、Ag、Au、Mg、Ca、Zn、Cd、Ga 和 Se 中的至少一種，更優選為 Ag、Mg、Zn、Ga 和 Se 中的至少一種。

【0040】 本發明的發明人在研究過程中發現，改性助劑組分選用 Ag 時，在低硫環境下，仍具有較好穩定性，特別適用於長期加工低硫或無硫的原料（包括但不限於生物柴油、費托合成油、低溫煤焦油等中的至

少一種)，且催化劑具有較好的芳烴等加氫飽和選擇性。

【0041】 本發明的發明人在研究過程中發現，改性助劑組分選用 Mg 時，催化劑烯烴加氫選擇性較好，特別適用於處理烯烴較多的原料油，例如為煤製合成油、煤焦油、沸騰床渣油加氫尾油、乙烯焦油等中的至少一種。

【0042】 本發明的發明人在研究過程中發現，改性助劑組分選用 Zn 時，催化劑的加氫脫硫選擇性較好，特別適用於處理重質油如脫瀝青油的加氫脫硫處理。

【0043】 本發明的發明人在研究過程中發現，改性助劑組分選用 Ga 時，催化劑的加氫脫氮選擇性較好，特別適用於處理重質油如脫瀝青油的加氫脫氮處理。

【0044】 本發明的發明人在研究過程中發現，改性助劑組分選用 Se 時，催化劑的加氫脫殘炭選擇性較好，特別適用於殘炭含量較高的重質原料油如劣質重油或渣油的處理。

【0045】 本發明對所述載體沒有特別的限定，可以為本領域常規使用的各種載體，可以是市售的商品也可由現有技術中任意一種方法製備，例如所述載體可以為無機耐熔氧化物。優選地，所述載體選自氧化鋁、氧化矽和無定形矽鋁中的至少一種。

【0046】 本發明對載體的比表面積以及孔容選擇範圍較寬，優選地，所述載體的比表面積為 200-500 m²/g，優選 250-400 m²/g，孔容為 0.4-1.0 cm³/g，優選為 0.6-0.8 cm³/g。

【0047】 本發明中，所述載體中還可以含有摻雜元素，所述摻雜元

素例如可以為磷、矽、硼、氟、鈉等元素中的一種或幾種。所述摻雜元素的添加量可以為常規添加量，優選占載體質量的 0.5%-6%。

【0048】 本發明第二方面提供一種加氫催化劑的製備方法，該方法包括以下步驟：

【0049】 (1) 對氧化態加氫催化劑進行硫化，得到硫化態加氫催化劑；

【0050】 (2) 將所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理；

【0051】 (3) 將步驟 (2) 得到的處理後的催化劑與含有改性助劑組分前驅物的物料進行接觸反應；

【0052】 其中，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種。

【0053】 在本發明提供的製備方法中，所述氧化態加氫催化劑為本領域常規使用的各種氧化態加氫催化劑，對其沒有特別的限定。可採用本領域的常規方式進行製備或為購買的商業化催化劑。優選情況下，所述氧化態加氫催化劑為具有重油加氫功能的氧化態加氫催化劑。

【0054】 根據本發明的一種優選實施方式，所述氧化態加氫催化劑包括載體以及活性組分 A 和活性組分 B，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種。載體以及活性組分 A 和活性組分 B 的選擇範圍可以與上述第一方面所述的選擇範圍相同，在此不再贅述。

【0055】 優選地，以氧化態加氫催化劑的重量為基準，載體的含量為 50%-90%，以氧化物計的活性組分 B 的含量為 10%-35%，以氧化物計的

活性組分 A 的含量為 2%-8%。

【0056】 本發明對步驟（1）所述硫化沒有特別的限定，可以採用本領域常規方法進行，優選步驟（1）所述硫化為充分硫化，即使氧化態加氫催化劑中的活性金屬達到完全硫化的程度，可採用公知的硫化方法，優選所述硫化包括乾法硫化和/或濕法硫化。本發明所述乾法硫化、濕法硫化具有本領域常規釋義。

【0057】 優選地，所述硫化的條件包括：硫化溫度為 240-400°C，硫化時間為 2-10h，氫氣的壓力為 2-12MPa，氫氣的流量為 2-25mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑，進一步優選地，硫化溫度為 280-380°C，硫化時間為 3-8h，氫氣的壓力為 3-10MPa，氫氣的流量為 3-20mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【0058】 根據本發明的一種優選實施方式，所述濕法硫化採用的硫化液包括含硫化合物和有機溶劑。優選地，所述含硫化合物選自二甲基二硫、二硫化碳、二乙基硫、乙硫醇、正丁硫醇、二叔任基多硫化物和二甲基亞碲中的至少一種。優選地，所述有機溶劑選自環己烷、正庚烷、航空煤油和柴油中的至少一種。

【0059】 對所述硫化液中含硫化合物的質量分數選擇範圍較寬，優選為 2%-7%，更優選為 4%-6%。優選硫化液的流量為 0.5-5mL·h⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑，優選 1-4 mL·h⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【0060】 根據本發明的一種優選實施方式，所述乾法硫化採用的硫化氣包括硫化氫和氫氣。優選地，硫化氣中，硫化氫的體積含量為 1-10 %。

【0061】 根據本發明的一種優選實施方式，所述失硫化處理為輕度

失硫化處理。所述輕度失硫化處理指的是將硫化後活性相邊角位上低配位的硫原子移除，而保留活性相體相中三配位的硫原子。

【0062】 本發明的氧化態加氫催化劑依次經過初次硫化和失硫化處理，使需要改性的金屬活性相處於特定的失硫高活性狀態，活性相邊緣外層為暴露的活性組分，同時可以有效保留加氫活性相中內部的三配位硫原子以及穩定的 A-B-S 晶體結構，更有利於後續改性助劑組分更有效的與活性相外層金屬相接觸，使所得加氫催化劑中，改性助劑組分(以 R 表示)與活性組分 A，活性組分 B 和 S 形成 R-A-B-S 組合混合活性相，實現提升加氫催化劑性能的目的。

【0063】 優選地，步驟(2)所述失硫化處理的溫度低於所述硫化的溫度，優選所述失硫化處理的溫度比所述硫化的溫度低 50-100°C。

【0064】 優選地，所述失硫化處理的條件包括：溫度為 180-370°C，優選 200-300°C；處理時間為 4-24 小時，優選 6-16 小時，總壓力為 2-18MPa，優選 4-15MPa。

【0065】 根據本發明，步驟(2)中，所述失硫化處理為輕度失硫化處理，優選在硫化氫存在下進行，優選採用如下至少一種方式進行：

【0066】 (a) 用含有硫化氫的氫氣對所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理；

【0067】 (b) 在氫氣存在下，用硫化液對所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理。

【0068】 根據本發明，優選地，方式(a)中，硫化氫與氫氣的體積比為 200:1-800:1，優選 300:1-600:1，總氣體流量為 5-30mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態

加氫催化劑，優選 $10-20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【0069】 根據本發明，優選地，方式（b）中，硫化液包括含硫化化合物和有機溶劑，其中，含硫化合物選自二甲基二硫、二硫化碳、二乙基硫、乙硫醇、正丁硫醇、二叔任基多硫化物和二甲基亞砷中的至少一種；有機溶劑選自環己烷、正庚烷、航空煤油和柴油中的至少一種。

【0070】 優選地，方式（b）中，所述硫化液中含硫化合物的質量分數為 $0.1\%-0.6\%$ ，例如為 0.1% 、 0.2% 、 0.3% 、 0.4% 、 0.5% 、 0.6% ，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0071】 優選地，失硫化處理過程中，硫化液的流量為 $0.5-4.5\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑，優選 $1-4\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【0072】 優選地，失硫化處理過程中，氫氣流量為 $5-30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑，優選 $10-20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【0073】 本發明步驟（3）所述改性助劑組分種類的選擇範圍可以同上述第一方面所述改性助劑組分種類的選擇範圍相同，在此不再贅述。

【0074】 本發明對所述改性助劑組分前驅物的種類選擇範圍較寬，只要能夠通過步驟（3）所述接觸反應提供所述改性助劑組分即可，優選為含有改性助劑組分的有機物和/或氫化物。優選地，所述改性助劑組分前驅物選自乙醯丙酮鎂、三乙基鎂、硬脂酸銀、乙醯丙酮銀、環己烷丁酸銀、硬脂酸鎂、二丁基鎂、丙酮酸鎂、L-天門冬氨酸鎂、四苯基吡啶鎂中、環烷酸鋅、甘油鋅、二乙基硒和硒化氫中的至少一種。

【0075】 本發明對所述含有改性助劑組分前驅物的物料的相態沒有特別的限定，可以為液相的溶液，也可以為氣相的氣體。

【0076】 根據本發明的一種優選實施方式，所述含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的有機溶液。

【0077】 在該種優選實施方式下，優選地，含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，改性助劑組分前驅物的質量含量為 0.5%-5%，例如為 0.5%、1%、2%、3%、4%、4.5%、5%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0078】 對所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中溶劑選擇範圍較寬，以能夠與所述改性助劑組分前驅物實現較好相容為準，優選地，含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，溶劑選自甲苯、環己烷、十氫萘、四氫萘和正庚烷中的一種或幾種。

【0079】 為了更進一步提高製得的加氫催化劑的性能，優選地，所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中還含有穩定劑，所述穩定劑選自有機鹼性氮化物。所述穩定劑也可稱為占位劑，選自具有一定鹼性的有機鹼性氮化物，這些有機鹼性氮化物可以吸附在載體的酸性中心和活性組分上，防止改性助劑組分在載體上的吸附。而吸附在活性組分上的部分有機鹼性氮化物可以被加氫轉化為烴類和氨氣從活性相上脫附，而改性助劑組分可以附著在金屬活性相上。

【0080】 優選地，所述穩定劑選自三乙醇胺、二乙醇胺、一乙醇胺、吡啶、喹啉和苯胺中的至少一種。

【0081】 優選地，所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，穩定劑的質量含量為 2%-8%，例如為 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%，以及這些數值中的任意兩個所構成的範圍中的任意值。

【0082】 根據本發明的一種優選實施方式，步驟（3）所述接觸反應的條件包括：溫度為 80-220°C，優選 100-200°C，壓力為 0.2-8MPa，優選 0.5-6MPa，反應時間為 2-24 小時，優選 4-20 小時；氫氣的用流為 2-20 mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑，優選 5-15 mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑；含有改性助劑組分前驅物的物料流量為 2-10 mL·h⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑，優選 3-8 mL·h⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【0083】 以上詳述了含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的有機溶液的情況下的一些優選實施方式。改性助劑組分為 Ag、Mg、Zn、和 Ga 中的至少一種時優選採用該種方式進行。

【0084】 以下詳細說明所述含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的混合氣體的情況。優選地，所述含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的混合氣體，所述混合氣體中還含有氫氣。

【0085】 優選地，含有改性助劑組分前驅物的混合氣體中，改性助劑組分前驅物的體積含量為 1%-20%，優選 3%-15%，氫氣的體積含量為 80%-99%，優選 85%-97%。

【0086】 在該種優選實施方式下，所述改性助劑組分前驅物優選為硒化氫。

【0087】 在該種優選實施方式下，步驟（3）所述接觸反應的條件優選包括：溫度為 120-250°C，優選 150-220°C，反應時間為 1-8 小時，優選 2-6 小時；反應壓力為 2-12MPa，優選 4-8MPa，含有改性助劑組分前驅物的混合氣體的流量為 5-40 mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑，優選 10-30

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【0088】 根據本發明，還任選包括對步驟（3）得到的催化劑進行二次硫化。對二次硫化的條件以及方式沒有特別的限定，可以參考步驟（1）所述硫化。優選地，所述二次硫化可以選用濕法硫化。二次硫化所採用的硫化液可以包括含硫化合物和有機溶劑；所述硫化液中含硫化合物的質量分數優選為 1%-5%，優選 1.5%-3.5%。所述硫化合物優選為二乙基硫、乙硫醇、正丁硫醇、二叔任基多硫化物和二甲基亞砷中的一種或幾種，所述有機溶劑優選為環己烷、正庚烷、航空煤油和柴油等中的至少一種。

【0089】 進一步地，步驟（4）中，所述二次硫化的條件包括：溫度為 250-350°C，優選 280-320°C，時間為 2-24 h，優選 4-16 h；氫氣壓力為 2-8 MPa，優選 2-6 MPa，氫氣的流量為 2-15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑，優選 5-10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。所述硫化液的流量為 1-5 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑，優選 2-4 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【0090】 進一步優選地，初次硫化的溫度高於二次硫化的溫度，優選高 20-100°C，二次硫化的溫度高於失硫化處理的溫度，優選高 20-80°C。

【0091】 本發明第三方面提供第一方面所述加氫催化劑或者第二方面所述方法製備的加氫催化劑在油品加氫中的應用。將本發明提供的催化劑應用於油品加氫中，具有較好的加氫處理能力以及穩定性。不同改性助劑組分的選擇，還使得本發明提供的催化劑具有額外的優勢。

【0092】 本發明的發明人在研究過程中發現，當改性助劑組分為 Ga 時，所述催化劑特別適用於重質油品的加氫脫氮。優選地，所述加氫催化劑中改性助劑組分為 Ga，所述應用為在重質油品加氫脫氮中的應用。

優選地，用於處理氮含量為 $1000 \mu\text{g/g}$ 以上，進一步為 $1500\text{-}3000 \mu\text{g/g}$ ，殘炭質量含量為 $10\text{wt}\%$ 以上，進一步為 $12\text{wt}\%\text{-}15\text{wt}\%$ 的重質油品。

【0093】 本發明的發明人在研究過程中發現，當改性助劑組分為 Zn 時，所述催化劑特別適用於重質油品的加氫脫硫。優選地，所述加氫催化劑中改性助劑組分為 Zn，所述應用為在重質油品加氫脫硫中的應用。優選地，用於處理硫含量為 $2.0 \text{wt}\%$ 以上，尤其是硫含量在 $3.0 \text{wt}\%$ 以上的重質油品。優選重質油品殘炭含量為 $8.0\text{wt}\%$ 以上，進一步優選為 $10\text{wt}\%\text{-}15\text{wt}\%$ 。

【0094】 本發明對上述重質油品中金屬鎳和釩的總含量選擇範圍較寬，優選地，所述重質油品的金屬鎳和釩的總含量 $\text{Ni}+\text{V}$ 小於 $100 \mu\text{g/g}$ ，進一步優選為 $20\text{-}60 \mu\text{g/g}$ 。所述重質油品包括但不限於脫瀝青油。

【0095】 本發明的發明人在研究過程中發現，當改性助劑組分為 Ag 時，所述催化劑特別適用於低硫油品的處理。優選地，所述加氫催化劑中改性助劑組分為 Ag，所述應用為在低硫油品中的應用。採用 Ag 改性加氫催化劑在加工低硫油品時，用來加氫飽和油品中的烯烴、二烯烴和芳烴等物質，以及進行加氫脫氧，加氫脫羧等，具有良好的加氫飽和能力以及穩定的加氫脫氧，加氫脫酸能力，且具有穩定性高的優點，特別適合長週期運行。優選所述低硫油品的硫含量低於 $200 \mu\text{g/g}$ 。所述低硫油品包括但不限於生物柴油、費托合成油、低溫煤焦油等中的至少一種。

【0096】 本發明的發明人在研究過程中發現，當改性助劑組分為 Mg 時，所述催化劑特別適用於油品的烯烴選擇性加氫飽和。優選地，所述加氫催化劑中改性助劑組分為 Mg，所述應用為在油品烯烴選擇性加氫

飽和中的應用。優選地，用於處理烯烴質量含量不小於 10%的二次加工原料油。所述二次加工原料油可以為煤製合成油、煤焦油，沸騰床渣油加氫尾油，乙烯焦油等中的至少一種。

【0097】 本發明的發明人在研究過程中發現，當改性助劑組分為 Se 時，所述催化劑特別適用於重質原料油的加氫脫殘炭反應。優選地，所述加氫催化劑中改性助劑組分為 Se，所述應用為在重質原料油加氫脫殘炭中的應用。優選地，所述重質原料油為殘炭質量含量在 10%以上的重質原料油，尤其是殘炭質量含量在 15%以上的重質原料油。所述重質原料油可以來源於劣質重油和/或渣油。

【0098】 根據本發明的應用，優選包括在氫氣存在下，將所述油品與所述加氫催化劑進行反應。優選地，所述反應條件包括：反應溫度為 200-420°C，優選 250-400°C，氫氣壓力為 4-25MPa，優選 6-22MPa，液時體積空速為 0.1-3h⁻¹，優選 0.1-2h⁻¹，氫油體積比為 400:1-1500:1，優選 400:1-1200:1。

【0099】 下面結合實施例及對比例來進一步說明本發明方法的製備過程和產品性能，但以下實施例不構成對本發明方法的限制。

【0100】 以下實施例和對比例加氫催化劑中，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量、A-B-S 活性相邊角位的硫含量占 A-B-S 活性相中總硫含量採用 TEM-EDS（透射電鏡-能量彌散 X 射線譜）表徵，具體方法如具體實施方式部分所述。

【0101】 以下實施例 A1-A6 和對比例 A1-A5 所採用的氧化態加氫催化劑，均採用以下方法製備而得：

【0102】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 30.0g，田菁粉 10.0g，混合均勻後，加入含硝酸質量分數 2.0%的水溶液 900.0g，碾壓 30.0 min 後，用直徑 1.6 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 600°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0（載體的比表面積為 304m²/g，孔容為 0.75 cm³/g）。稱取 120.0 g 四水合七鉬酸銨，80.0 g 六水合硝酸鎳，120.0 g 去離子水，在 80°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 180.0 mL，得到的溶液記為 Q-0。

【0103】 取 200 g 載體 S-0，使用 Q-0 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 CT-0（以催化劑的重量計，載體的含量為 68.4%，鉬以氧化物計的含量為 26.5%，鎳以氧化物計的含量為 5.1%）。

實施例 A1

【0104】 取 1000 g 環己烷，50.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 SQ-0。

【0105】 取 1000 g 環己烷，2.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-1。

【0106】 取 1000 g 甲苯，25.0 g 乙醯丙酮鎂，40.0 g 三乙醇胺，配製成含有鎂的有機溶液，記為 GQ-1。

【0107】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0

的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 SCT-0。

【0108】 將反應管溫度降低至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 TCT-1。

【0109】 將反應管溫度降低至 110°C，氫氣壓力調整至 0.8 MPa，氫氣流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-1，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-1。

實施例 A2

【0110】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0111】 取 1000 g 環己烷，3.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-2。

【0112】 取 1000 g 甲苯，15.0 g 三乙基鎂，50.0 g 三乙醇胺，配製成含有鎂的有機溶液，記為 GQ-2。

【0113】 將反應管溫度降低至 280°C，氫氣壓力調整至 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-2，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-2。

【0114】 將反應管溫度降低至 130°C，壓力調整至 1.2 MPa，氫氣流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-2，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-2。

實施例 A3

【0115】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0116】 取 1000 g 環己烷，4.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-3。

【0117】 取 1000 g 甲苯，10.0 g 三乙基鎂，20.0g 乙醯丙酮鎂，60.0 g 三乙醇胺，配製成含有鎂的有機溶液，記為 GQ-3。

【0118】 將反應管溫度降低至 300°C，氫氣壓力調整至 10.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-3，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-3。

【0119】 將反應管溫度降低至 150°C，壓力調整至 1.8MPa，氫氣流量為 180.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-3，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-3。

實施例 A4

【0120】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0121】 將反應管溫度降低至 280°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的體積比為 400:1，混合氣體的總流量為 400 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-4。

【0122】 取 1000 g 甲苯，15.0 g 三乙基鎂，15.0g 乙醯丙酮鎂，60.0 g 三乙醇胺，配製成含有鎂的有機溶液，記為 GQ-4。

【0123】 將反應管溫度降低至 150°C，壓力調整至 0.6 MPa，氫氣流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-4，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-4。

實施例 A5

【0124】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0125】 將反應管溫度降低至 280°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的體積比為 500:1，混合氣體的總流量為 500 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-5。

【0126】 取 1000 g 甲苯，10.0 g 三乙基鎂，20.0g 乙醯丙酮鎂，60.0 g 三乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 GQ-5。

【0127】 將反應管溫度降低至 150°C，壓力調整至 0.6 MPa，氫氣流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-5，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-5。

實施例 A6

【0128】 按照實施例 A1 的方法，不同的是，GQ-1 中不加入三乙醇胺。得到的催化劑記為 ECT-6。

對比例 A1

【0129】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，硫化後的催化劑記為 DCT-1。

對比例 A2

【0130】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 A1。

【0131】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DCT-2。

對比例 A3

【0132】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0133】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 110°C，壓力調整至 0.8 MPa，氫氣流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-1，流量為 120 mL/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-3。

對比例 A4

【0134】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 A1。

【0135】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 240.0 mL/min，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DTCT-4。

【0136】 將反應管溫度降低至 110°C，壓力調整至 0.8MPa，氫氣流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 GQ-1，流量為 120L/h，處理時間為 8.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-4。

對比例 A5

【0137】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 30.0g，田菁粉 10.0g，混合均勻後，加入含硝酸質量分數 2.0%的水溶液 900.0g，碾壓 30.0 min 後，用直徑 1.6 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 600°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0。

【0138】 稱取 120.0 g 四水合七鉬酸銨，80.0 g 六水合硝酸鎳，12.0 g 無水硝酸鎂，120.0 g 去離子水，在 80°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 180.0 mL，得到的溶液記為 DQ-5。

【0139】 取 200 g 載體 S-0，使用 DQ-5 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 DCT-0。

【0140】 取 20.0 g DCT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 (同實施例 A1) 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 DCT-5。

【0141】 以上催化劑的物化組成如表 A1 所示。

表 A1 催化劑的物化組成

催化劑編號	Mo, wt%	Ni, wt%	Ga, wt%	S, wt%
ECT-1	16.7	4.3	1.0	13.2
ECT-2	16.8	4.4	1.3	13.3
ECT-3	16.7	4.4	1.7	13.5
ECT-4	16.6	4.3	1.9	13.7
ECT-5	16.8	4.5	1.8	13.4
ECT-6	16.8	4.4	1.7	13.1
DCT-1	16.9	4.3	-	13.8
DCT-2	16.9	4.5	-	11.1
DCT-3	16.8	4.2	1.7	14.2
DCT-4	16.7	4.3	1.8	8.9
DCT-5	16.8	4.4	1.9	14.4

【0142】 對加氫催化劑進行 TEM-EDS 表徵，得出催化劑中分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的 Ga 含量占總 Ga 含量的百分數以及 Ni-Mo-S 活性相邊角位的硫含量占 Ni-Mo-S 活性相中總硫含量的百分數。具體見表 A2。

表 A2

催化劑編號	ECT	ECT	ECT	ECT	ECT	ETC	DCT	DCT	DCT	DCT	DCT
	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-1	-2	-3	-4	-5
Ga-Ni-Mo-S/Ga 總, %	79	80	79	76	83	59	-	-	29	43	27
S 邊角位/S 總, %	1.5	1.1	1.3	1.0	1.2	1.3	8.5	1.2	7.2	4.5	7.9

測試例 A1

【0143】 分別對實施例 A1-A6 所得的催化劑進行活性評價，脫瀝青油的性質見表 A3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑 (FZC-100B)，所述保護劑與實施例所得加氫脫氮催化劑的裝填體積比為

1:4。操作條件為：反應溫度 390°C，反應壓力 20.0MPa，氫油體積比 1000：1，液時體積空速為 0.2h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，硫含量和氮含量進行分析，結果如表 A4 所示。

對比測試例 A1

【0144】 分別對對比例 A1-A5 所得的催化劑進行活性評價，脫瀝青油的性質見表 A3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑（FZC-100B），所述保護劑與對比例所得加氫脫氮催化劑的裝填體積比為 1:4。操作條件為：反應溫度 390°C，反應壓力 20.0MPa，氫油體積比 1000：1，液時體積空速為 0.2 h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，硫含量和氮含量進行分析，結果如表 A4 所示。

表 A3 脫瀝青油的性質

密度，kg/m ³	998
鈳+鎳含量，μg/g	24.4
硫含量，μg/g	35074
氮含量，μg/g	2958
飽和分，wt%	42.8
芳香分，wt%	35.2
膠質，wt%	21.9
瀝青質，wt%	0.1
殘炭值，wt%	12.9

表 A4 催化劑 2000 h 加氫評價結果

	催化劑 編號	氮含量， $\mu\text{g/g}$	殘炭值， wt%	飽和分， wt%	硫含量， $\mu\text{g/g}$
實施例 A1	ECT-1	413	1.2	61.3	1263
實施例 A2	ECT-2	385	1.3	59.3	1534
實施例 A3	ECT-3	359	1.1	60.5	1397
實施例 A4	ECT-4	401	0.9	61.9	1429
實施例 A5	ECT-5	365	1.0	58.7	1296
實施例 A6	ECT-6	604	1.8	57.4	1710
對比例 A1	DCT-1	1362	4.0	48.9	2436
對比例 A2	DCT-2	1638	4.2	51.4	3637
對比例 A3	DCT-3	761	2.1	55.8	1937
對比例 A4	DCT-4	1068	3.0	50.7	2594
對比例 A5	DCT-5	846	2.6	56.8	2193

【0145】 從表 A4 的評價結果中可以看出，本發明製備的加氫催化劑，不僅有很好的加氫脫氮能力，而且也具有有良好的芳烴飽和能力和加氫脫硫能力。

【0146】 本發明中以下實施例 B1-B5 和對比例 B1-B5 所採用的氧化態加氫催化劑，均採用以下方法製備而得：

【0147】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 30.0g，田菁粉 10.0g，混合均勻後，加入含硝酸質量分數 2.0% 的水溶液 900.0g，碾壓 30.0 min 後，用直徑 1.6 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 600°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0（載體的比表面積為 304m²/g，孔容為 0.75 cm³/g）。稱取 100.0 g 四水合七鉬酸銨，60.0 g 六水合硝酸鎳，120.0 g 去離子水，在

80°C下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 180.0 mL，得到的溶液記為 Q-0。取 200 g 載體 S-0，使用 Q-0 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 CT-0（以催化劑的質量為基準，載體的含量為 70.2%，鉬以氧化物計的含量為 25.0%，鎳以氧化物計的含量為 4.8%）。

實施例 B1

【0148】 取 1000 g 環己烷，50.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 SQ-0。

【0149】 取 1000 g 環己烷，2.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-1。

【0150】 取 2000 g 甲苯，70.0 g 硬脂酸銀，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 YQ-1。

【0151】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行初次硫化，條件為：硫化溫度為 350°C，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 SCT-0。

【0152】 將反應管溫度降低至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 TCT-1。

【0153】 將反應管溫度降低至 110°C，氫氣壓力調整至 1.0 MPa，氫氣流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 YQ-1，流量為 80.0 mL/h，處理

時間為 9.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-1。

實施例 B2

【0154】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 B1。

【0155】 取 1000 g 環己烷，3.0 g 二硫化碳，配製成的硫化液記為 TQ-2。

【0156】 取 2000 g 甲苯，80.0 g 乙醯丙酮銀，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 YQ-2。

【0157】 取 1000 g 環己烷，30.0 g 二硫化碳，配製成的硫化液記為 RQ-2。

【0158】 將反應管溫度降低至 280°C，氫氣壓力調整至 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-2，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-2。

【0159】 將反應管溫度降低至 130°C，氫氣壓力調整至 1.5MPa，氫氣流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 YQ-2，流量為 100.0 mL/h，處理時間為 12.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-2。

實施例 B3

【0160】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 B1。

【0161】 取 1000 g 環己烷，4.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-3。

【0162】 取 2000 g 甲苯，90.0 g 環己烷丁酸銀，80.0 g 苯胺，配製

成含有銀的有機溶液，記為 YQ-3。

【0163】 將反應管溫度降低至 300°C，氫氣壓力調整至 10.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-3，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-3。

【0164】 將反應管溫度降低至 150°C，氫氣壓力調整至 2.0 MPa，氫氣流量為 180.0 mL/min，向反應管中通入 YQ-3，流量為 120.0 ml/h，處理時間為 15.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-3。

實施例 B4

【0165】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 B1。

【0166】 取 2000 g 甲苯，100.0 g 硬脂酸銀，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 YQ-4。

【0167】 將反應管溫度降低至 260°C，反應壓力調整至 4.0 MPa，同時通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的分壓比例為 300:1，混合氣體流量為 300.0 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-4。

【0168】 將反應管溫度降低至 140°C，氫氣壓力調整至 2.5 MPa，氫氣流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 YQ-4，流量為 100.0 ml/h，處理時間為 12.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-4。

實施例 B5

【0169】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 B1。

【0170】 取 2000 g 甲苯，60.0 g 乙醯丙酮銀，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 YQ-5。

【0171】 將反應管溫度降低至 260°C，反應壓力調整至 4.0 MPa，同時通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的分壓比例為 250:1，混合氣體流量為 350.0 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-5。

【0172】 將反應管溫度降低至 160°C，氫氣壓力調整至 3.0 MPa，氫氣流量為 160.0 mL/min，向反應管中通入 YQ-5，流量為 100.0 mL/h，處理時間為 12.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-5。

對比例 B1

【0173】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6.0 小時，硫化後的催化劑記為 DCT-1。

對比例 B2

【0174】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 B1。

【0175】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DCT-2。

對比例 B3

【0176】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 B1。

【0177】 取 2000 g 甲苯，環己烷丁酸銀 90.0 g，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 DYQ-3。

【0178】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 150°C，氫氣壓力調整至 2.0 MPa，氫氣流量為 180.0 mL/min，向反應管中通入 DYQ-3，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 15.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-3。

對比例 B4

【0179】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 B1。

【0180】 取 2000 g 甲苯，90.0 g 環己烷丁酸銀，80.0 g 苯胺，配製成含有銀的有機溶液，記為 DYQ-4。

【0181】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 300°C，氫氣壓力調整至 10.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 DTCT-4。

【0182】 將裝有 DTCT-4 反應管溫度降低至 150°C，氫氣壓力調整至 2.0 MPa，氫氣流量為 180.0 mL/min，向反應管中通入 DYQ-4，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 15.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-4。

對比例 B5

【0183】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 30.0g，田菁粉 10.0g，混合均勻後，加入含硝酸質量分數 2.0%的水溶液 900.0g，碾壓 30.0 min 後，

用直徑 1.6 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 600°C 焙燒 6.0 h。
焙燒後的載體記為 S-0。

【0184】 稱取 100.0 g 四水合七鉬酸銨，60.0 g 六水合硝酸鎳，7.5 g 硝酸銀，120.0 g 去離子水，在 80°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 180.0 mL，得到的溶液記為 DQ-5。

【0185】 取 200 g 載體 S-0，使用 DQ-5 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 DCT-0。

【0186】 取 20.0 g DCT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行初次硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 DCT-5。

【0187】 以上催化劑的組成如表 B1 所示。

表 B1 各例所得催化劑的組成

催化劑編號	Mo, wt%	Ni, wt%	Ag, wt%	S, wt%
ECT-1	16.2	3.59	1.30	12.76
ECT-2	16.1	3.61	1.62	12.91
ECT-3	16.0	3.63	1.71	13.02
ECT-4	16.0	3.57	1.70	14.57
ECT-5	16.1	3.65	1.72	14.29
DCT-1	16.2	3.68	-	12.20
DCT-2	16.0	3.61	-	12.65
DCT-3	16.0	3.63	1.38	12.84

DCT-4	16.1	3.61	1.50	8.24
DCT-5	16.2	3.60	1.58	12.15

【0188】 對各例所得加氫催化劑進行 TEM-EDS 表徵，得出催化劑中分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的 Ag 含量占總 Ag 含量的百分數以及 Ni-Mo-S 活性相邊角位的硫含量占 Ni-Mo-S 活性相中總硫含量的百分數。具體見表 B2。

表 B2

催化劑編號	ECT	ECT	ECT	ECT	ECT	DCT	DCT	DCT	DCT	DCT
	-1	-2	-3	-4	-5	-1	-2	-3	-4	-5
Ag-Ni-Mo-S/Ag 總, %	89	84	85	88	90	-	-	35	52	29
S 邊角位/S 總, %	2.5	2.6	2.4	2.5	2.6	7.3	1.8	7.9	4.0	7.4

測試例 B1

【0189】 在固定床加氫裝置上對實施例 B1-B5 催化劑 ECT-1 至 ECT-5 的活性和穩定性進行考察，評價條件為：反應壓力 8.0 MPa，氫油體積比 500:1，溫度 300°C，體積空速 2.0h⁻¹，對反應 500 小時和 1500 小時兩個時間點的樣品進行取樣分析。其中選用的原料油為費托合成油，其性質如表 B3 所示，催化劑評價結果如表 B4 所示。

對比測試例 B1

【0190】 在固定床加氫裝置上對對比例 B1-B5 催化劑 DCT-1 至 DCT-5 的活性和穩定性進行考察，評價條件同測試例 B1。

表 B3 原料油性質

原料名稱	費托重合成油		
密度 (20°C) , kg/m ³	0.7877	酸值 (電位滴定法) /mgKOH · g ⁻¹	1.48
硫 , μg/g	31.8	烷烴 , %	59.9
氮 , μg/g	10.4	烯烴 , %	32.7
C , %	84.50	芳烴 , %	7.2
H , %	12.49	膠質 , %	4.59
O , %	3.01	瀝青質 , %	0.17

表 B4 催化劑評價結果

評價時間	500 小時				1500 小時			
催化劑 編號	酸值/ mgKOH·g ⁻¹	烯烴 %	芳烴 %	膠質 %	酸值/ mgKOH·g ⁻¹	烯烴 %	芳烴 %	膠質 %
ECT-1	0.13	2.3	1.9	0.5	0.15	2.5	2.1	0.7
ECT-2	0.17	2.1	1.8	0.4	0.17	2.4	1.9	0.6
ECT-3	0.12	2.5	1.7	0.6	0.15	2.4	1.8	0.6
ECT-4	0.11	2.7	1.9	0.5	0.14	2.9	1.8	0.5
ECT-5	0.15	2.4	1.8	0.5	0.17	2.5	1.7	0.7
DCT-1	0.08	2.2	1.5	0.4	0.59	5.9	3.7	2.9
DCT-2	0.11	2.0	1.4	0.6	0.65	6.8	4.0	2.9
DCT-3	0.15	3.2	2.0	0.7	0.36	3.5	3.7	1.5

DCT-4	0.32	3.4	2.2	1.1	0.45	5.4	3.9	1.9
DCT-5	0.37	3.3	2.4	0.9	0.42	5.2	4.0	2.0

【0191】 從表 B4 評價結果中可以看出，使用本發明加氫催化劑，在加工處理低硫的費托合成油時，在長週期運行的情況下，仍具有良好的加氫脫酸，加氫飽和性能，保持了良好的活性穩定性。

【0192】 本發明中以下實施例 C1-C5 和對比例 C1-C5 所採用的氧化態加氫催化劑，均採用以下方法製備而得：

【0193】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 10.0g，田菁粉 50.0g，混合均勻後，加入含乙酸質量分數 1.0% 的水溶液 900.0g，混捏 20.0 min 後，用直徑 2.4 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 750°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0（經分析檢測，載體的比表面積為 322 m²/g，載體的孔容為 0.9 cm³/g）。稱取 40.0 g 四水合七鉬酸銨，25.0 g 六水合硝酸鎳，150.0 g 去離子水，在 80°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 210.0 mL，得到的溶液記為 Q-0。

【0194】 取 200 g 載體 S-0，使用 Q-0 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 CT-0（以催化劑的重量計，載體的含量為 84.1%，鉬以氧化物計的含量為 13.2%，鎳以氧化物計的含量為 2.7%）。

實施例 C1

【0195】 取 1000 g 環己烷，50.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 SQ-0。

【0196】 取 1000 g 環己烷，2.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-1。

【0197】 取 2000 g 甲苯，35.0 g 四苯基吡啶鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 MQ-1。

【0198】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，硫化後的催化劑記為 SCT-0。

【0199】 將反應管溫度降低至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 TCT-1。

【0200】 將反應管溫度降低至 110°C，氫氣壓力調整至 0.4 MPa，氣體流量為 100.0 mL/min，向反應管中通入 MQ-1，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 10.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-1。

實施例 C2

【0201】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 C1。

【0202】 取 1000 g 環己烷，3.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-2。

【0203】 取 2000 g 甲苯，16.0 g L-天門冬氨酸鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 MQ-2。

【0204】 將反應管溫度降低至 280°C，氫氣壓力調整至 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-2，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-2。

【0205】 將反應管溫度降低至 130°C，壓力調整至 0.6 MPa，氣體流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 MQ-2，流量為 100.0 mL/h，處理時間為 12.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-2。

實施例 C3

【0206】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 C1。

【0207】 取 1000 g 環己烷，4.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-3。

【0208】 取 2000 g 環己烷，12.0g 二正丁基鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 MQ-3。

【0209】 將反應管溫度降低至 300°C，氫氣壓力調整至 8.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-3，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-3。

【0210】 將反應管溫度降低至 150°C，壓力調整至 0.8 MPa，氣體流量為 140.0 mL/min，向反應管中通入 MQ-3，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 10.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-3。

實施例 C4

【0211】 硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 C1。

【0212】 將反應管溫度降低至 280°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的體積比為 350:1，混合氣體的總流量為 350 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-4。

【0213】 取 2000.0g 甲苯與 12.0 g 丙酮酸鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 MQ-4。

【0214】 將反應管溫度降低至 140°C，壓力調整至 0.6 MPa，氣體流量為 130.0 mL/min，向反應管中通入 MQ-4，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 12.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-4。

實施例 C5

【0215】 硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 C1。

【0216】 將反應管溫度降低至 300°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的體積比為 550:1，混合氣體的總流量為 450 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-5。

【0217】 取 2000.0g 正辛烷與 30.0g 硬脂酸鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 MQ-5。

【0218】 將反應管溫度降低至 150°C，壓力調整至 0.6 MPa，氣體流量為 130.0 mL/min，向反應管中通入 MQ-5，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 14.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-5。

對比例 C1

【0219】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6.0 小時，硫化後的催化劑記為 DCT-1。

對比例 C2

【0220】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 C1。

【0221】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DCT-2。

對比例 C3

【0222】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 C1。

【0223】 取 2000 g 甲苯，35.0 g 四苯基吡啶鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 DGQ-3。

【0224】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 110°C，壓力調整至 0.4 MPa，氣體流量為 100.0 mL/min，向反應管中通入 DGQ-3，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 10.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-3。

對比例 C4

【0225】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 C1。

【0226】 取 2000 g 甲苯，35.0 g 四苯基吡啶鎂，50.0 g 二乙醇胺，配置成含有鎂的有機溶液，記為 DGQ-4。

【0227】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DTCT-4。

【0228】 將反應管溫度降低至 110°C，壓力調整至 0.4 MPa，氣體流量為 100.0 mL/min，向反應管中通入 DGQ-4，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 10.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-4。

對比例 C5

【0229】 載體 S-0 的製備過程同實施例 C1。

【0230】 稱取 40.0 g 四水合七鉬酸銨，25.0 g 六水合硝酸鎳，15.0 g 無水硝酸鎂，150.0 g 去離子水，在 80°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 210.0 mL，得到的溶液記為 DQ-5。

【0231】 取 200 g 載體 S-0，使用 DQ-5 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 DCT-0。

【0232】 取 20.0 g DCT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0（同實施例 1）進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 DCT-5。

【0233】 以上催化劑的組成如表 C1 所示。

表 C1 各例所得催化劑的物化組成

催化劑編號	Mo, wt%	Ni, wt%	Mg, wt%	S, wt%
ECT-1	8.3	2.03	1.33	5.55
ECT-2	8.4	2.02	1.49	5.24
ECT-3	8.4	2.06	1.68	5.35
ECT-4	8.2	2.04	1.65	5.37
ECT-5	8.3	2.05	1.60	5.23
DCT-1	8.2	2.01	-	6.19
DCT-2	8.2	2.05	-	5.46
DCT-3	8.4	2.03	1.59	6.24
DCT-4	8.2	2.02	1.65	3.26
DCT-5	8.4	2.0	1.62	6.11

【0234】 對 Mg 改性加氫催化劑進行 TEM-EDS 表徵，得出催化劑中分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的 Mg 含量占總 Mg 含量的百分數以及 Ni-Mo-S 活性相邊角位的硫含量占 Ni-Mo-S 活性相中總硫含量的百分數。具體見表 C2。

表 C2

催化劑編號	ECT	ECT	ECT	ECT	ECT	DCT	DCT	DCT	DCT	DCT
	-1	-2	-3	-4	-5	-1	-2	-3	-4	-5
Mg-Ni-Mo-S/Mg 總, %	79	77	73	79	76	-	-	16	48	19
S 邊角位/S 總, %	4.0	4.3	4.5	4.0	3.9	12.6	3.8	11.9	8.6	12.2

測試例 C1

【0235】 分別對實施例 C1-C5 所得的催化劑進行活性評價，其中，原料油的性質如表 C3 所示，對原料進行加氫評價，評價條件為：反應溫度 320°C，反應壓力 8.0 MPa，液時體積空速 2.5 h⁻¹，氫油體積比 800:1，對催化劑進行 1000 小時評價後，得到的評價結果如表 C4 所示。

對比測試例 C1

【0236】 分別對對比例 C1-C5 所得的催化劑進行活性評價，其中，原料油的性質如表 C3 所示，對原料進行加氫評價，評價條件為：反應溫度 320°C，反應壓力 8.0 MPa，液時體積空速 2.5 h⁻¹，氫油體積比 800:1，對催化劑進行 1000 小時評價後，得到的評價結果如表 C4 所示。

表 C3 煤製合成油的性質

原料油名稱	重合成油
密度 (20°C) , kg.m ⁻³	0.7877
硫, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	281
氮, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	16.5
C, wt%	83.84
H, wt%	12.51
O, wt%	2.91
烷烴, wt%	62.1
烯烴, wt%	31.5
芳烴, wt%	6.4
凝點, °C	31
酸值 (電位滴定法) /mgKOH · g ⁻¹	1.51

表 C4 評價結果

催化劑	酸值 /(mgKOH)·g ⁻¹	鏈烷烴, wt%	烯烴, wt%	芳烴, wt%	S/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	N/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
ECT-1	0.18	95.8	1.95	2.16	12.5	1.1
ECT-2	0.14	96.7	1.53	1.76	10.6	0.8
ECT-3	0.11	97.1	1.43	1.41	9.1	0.4
ECT-4	0.13	97.0	1.34	1.51	8.6	0.5
ECT-5	0.11	96.9	1.39	1.43	9.5	0.4
DCT-1	0.51	86.3	9.52	4.10	59.9	5.1
DCT-2	0.43	87.5	8.62	3.62	31.5	4.3
DCT-3	0.31	90.5	5.98	3.51	39.4	2.2
DCT-4	0.35	90.2	6.02	3.65	41.8	2.9
DCT-5	0.37	90.0	6.11	3.82	42.0	2.7

【0237】 從表 C4 評價結果中可以看出，本發明方法製備的 Mg 改性加氫催化劑，不僅具有較好的加氫活性，而且對烯烴具有很好的加氫飽和性能，且催化劑穩定性良好。

【0238】 本發明中以下實施例 D1-D5 和對比例 D1-D5 所採用的氧化態加氫催化劑，均採用以下方法製備而得：

【0239】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g，加入檸檬酸 10.0g，田菁粉 30.0g，混合均勻後，加入含硝酸質量分數 0.5% 的水溶液 1000.0g，碾壓 10.0 min 後，用直徑 2.0 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 800°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0（經分析檢測，載體的比表面積為 271 m²/g，載體的孔容為 0.93 cm³/g）。

【0240】 稱取 50.0 g 四水合七鉬酸銨，30.0 g 六水合硝酸鎳，150.0 g 去離子水，在 60°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 200.0 mL，得到的溶液記為 Q-0。

【0241】 取 200 g 載體 S-0，使用 Q-0 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 480°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 CT-0（以催化劑的重量計，載體的含量為 72.1%，鉬以氧化物計的含量為 24.9%，鎳以氧化物計的含量為 3.0%）。

實施例 D1

【0242】 取 1000 g 環己烷，50.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 SQ-0。

【0243】 取 1000 g 環己烷，2.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-1。

【0244】 取 1000 g 環己烷，25.0 g 甘油鋅，60.0g 一乙醇胺，配製成含有鋅的有機溶液，記為 ZQ-1。

【0245】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，硫化後的催化劑記為 SCT-0。

【0246】 將反應管溫度降低至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 TCT-1。

【0247】 將反應管溫度降低至 140°C，氫氣壓力調整至 3.0 MPa，氣體流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 ZQ-1，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-1。

實施例 D2

【0248】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 D1。

【0249】 取 1000 g 環己烷，3.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-2。

【0250】 取 1000 g 甲苯，30.0 g 甘油鋅，60.0g 一乙醇胺，配製成含有鋅的有機溶液，記為 ZQ-2。

【0251】 將反應管溫度降低至 280°C，氫氣壓力調整至 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-2，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-2。

【0252】 將反應管溫度降低至 160°C，壓力調整至 4.0 MPa，氣體流量為 150.0 mL/min，向反應管中通入 ZQ-2，流量為 100.0 mL/h，處理時間為 4.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-2。

實施例 D3

【0253】 載體 S-0，溶液 Q-0，氧化態加氫催化劑 CT-0，硫化液 SQ-0，硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 D1。

【0254】 取 1000 g 環己烷，4.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-3。

【0255】 取 1000 g 甲苯，40.0 g 甘油鋅，60.0g 一乙醇胺，配製成含有鋅的有機溶液，記為 ZQ-3。

【0256】 將反應管溫度降低至 300°C，氫氣壓力調整至 10.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-3，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-3。

【0257】 將反應管溫度降低至 190°C，壓力調整至 5.0 MPa，氣體流量為 180.0 mL/min，向反應管中通入 ZQ-3，流量為 120.0 mL/h，處理時間為 5.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-3。

實施例 D4

【0258】 載體 S-0, 溶液 Q-0, 氧化態加氫催化劑 CT-0, 硫化液 SQ-0, 硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 D1。

【0259】 將反應管溫度降低至 280°C, 反應壓力調整至 6.0 MPa, 向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體, 氫氣與硫化氫的體積比為 350:1, 混合氣體的總流量為 350 mL/min, 處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-4。

【0260】 將反應管溫度降低至 140°C, 氫氣壓力調整至 3.0 MPa, 氣體流量為 120.0 mL/min, 向反應管中通入 ZQ-1, 流量為 80.0 mL/h, 處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-4。

實施例 D5

【0261】 載體 S-0, 溶液 Q-0, 氧化態加氫催化劑 CT-0, 硫化液 SQ-0, 硫化催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 D1。

【0262】 將反應管溫度降低至 300°C, 反應壓力調整至 6.0 MPa, 向反應管中通入氫氣和硫化氫的混合氣體, 氫氣與硫化氫的體積比為 450:1, 混合氣體的總流量為 450 mL/min, 處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-5。

【0263】 將反應管溫度降低至 140°C, 氫氣壓力調整至 3.0 MPa, 氣體流量為 120.0 mL/min, 向反應管中通入 ZQ-1, 流量為 80.0 mL/h, 處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-5。

對比例 D1

【0264】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6.0 小時，硫化後的催化劑記為 DCT-1。

對比例 D2

【0265】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 D1。

【0266】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DCT-2。

對比例 D3

【0267】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 D1。

【0268】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 140°C，壓力調整至 3.0 MPa，氣體流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 ZQ-1，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-3。

對比例 D4

【0269】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 D1。

【0270】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DTCT-4。

【0271】 將反應管溫度降低至 140°C，壓力調整至 3.0 MPa，氣體流量為 120.0 mL/min，向反應管中通入 ZQ-1，流量為 80.0 mL/h，處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-4。

對比例 D5

【0272】 載體 S-0 的製備過程同實施例 D1。

【0273】 稱取 50.0 g 四水合七鉬酸銨，30.0 g 六水合硝酸鎳，80.0 g 無水硝酸鋅，150.0 g 去離子水，在 60°C 下，充分攪拌 30 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 200.0 mL，得到的溶液記為 DQ-5。

【0274】 取 200 g 載體 S-0，使用 DQ-5 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 420°C 下焙燒 4.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 DCT-0。

【0275】 取 20.0 g DCT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 (同實施例 D1) 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 DCT-5。

【0276】 以上催化劑的組成如表 D1 所示。

表 D1 各例所得催化劑的物化組成

催化劑編號	Mo, wt%	Ni, wt%	Zn, wt%	S, wt%
ECT-1	10.8	2.6	1.15	6.9
ECT-2	10.9	2.6	1.24	6.8

ECT-3	10.5	2.5	1.32	7.1
ECT-4	10.6	2.6	1.21	6.7
ECT-5	10.8	2.5	1.37	6.9
DCT-1	10.5	2.7	-	7.6
DCT-2	10.6	2.7	-	6.9
DCT-3	10.3	2.5	1.30	3.8
DCT-4	10.5	2.6	1.35	8.0
DCT-5	10.7	2.6	1.32	7.8

【0277】 對 Zn 改性加氫脫硫催化劑進行 TEM-EDS 表徵，得出催化劑中分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的 Zn 含量占總 Zn 含量的百分數以及 Ni-Mo-S 活性相邊角位的硫含量占 Ni-Mo-S 活性相中總硫含量的百分數。具體見表 D2。

表 D2

催化劑編號	ECT	ECT	ECT	ECT	ECT	DCT	DCT	DCT	DCT	DCT
	-1	-2	-3	-4	-5	-1	-2	-3	-4	-5
Zn-Ni-Mo-S/Zn 總，%	86	83	81	85	88	-	-	23	56	26
S 邊角位/S 總，%	3.2	3.1	3.3	3.1	3.0	9.3	2.9	8.9	5.1	9.2

測試例 D1

【0278】 分別對實施例 D1-D5 所得的催化劑進行活性評價，脫瀝青油的性質見表 D3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑（FZC-100B），所述保護劑與實施例所得加氫脫硫催化劑的裝填體積比為

1:4。操作條件為：反應溫度 385°C，反應壓力 18.0MPa，氫油體積比 800:1，液時體積空速為 0.15 h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，硫含量和氮含量進行分析，結果如表 D4 所示。

對比測試例 D1

【0279】 分別對對比例 D1-D5 所得的催化劑進行活性評價，脫瀝青油的性質見表 D3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑（FZC-100B），所述保護劑與實施例所得加氫脫硫催化劑的裝填體積比為 1:4。操作條件為：反應溫度 385°C，反應壓力 18.0MPa，氫油體積比 800:1，液時體積空速為 0.15 h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，硫含量和氮含量進行分析，結果如表 D4 所示。

表 D3 脫瀝青油性質

密度，kg/m ³	962
鈳+鎳含量，μg/g	51.0
硫含量，μg/g	36185
氮含量，μg/g	2514
飽和分，wt%	43.9
芳香分，wt%	39.1
膠質，wt%	16.6
瀝青質，wt%	0.4
殘炭值，wt%	11.2

表 D4 評價結果

	催化劑編號	硫含量, $\mu\text{g/g}$	氮含量, $\mu\text{g/g}$	殘炭值, wt%
實施例 D1	ECT-1	1422	756	1.4
實施例 D2	ECT-2	1324	721	1.6
實施例 D3	ECT-3	1260	719	1.5
實施例 D4	ECT-4	1198	814	1.3
實施例 D5	ECT-5	1249	745	1.4
對比例 D1	DCT-1	4267	1524	3.8
對比例 D2	DCT-2	5563	1771	5.1
對比例 D3	DCT-3	2394	1067	2.5
對比例 D4	DCT-4	3510	1452	4.2
對比例 D5	DCT-5	2851	1593	2.9

【0280】 從表D4的評價結果中可以看出,本發明加氫脫硫催化劑,不僅有很好的加氫脫硫能力,而且也具有良好的加氫脫氮能力和加氫脫殘炭能力。

【0281】 本發明中以下實施例 E1-E5 和對比例 E1-E5 所採用的氧化態加氫催化劑,均採用以下方法製備而得:

【0282】 稱取氧化鋁乾膠粉 1000.0g,加入檸檬酸 20.0g,田菁粉 20.0g,混合均勻後,加入含硝酸質量分數 1.0%的水溶液 1000.0g,碾壓 20.0 min 後,用直徑 1.8 mm 的三葉草孔板擠條。經 120°C 乾燥 6.0h 後 700°C 焙燒 6.0 h。焙燒後的載體記為 S-0(經分析,載體的性質如下:比表面積為 270 m²/g, 孔容為 0.9 cm³/g)。稱取 74.2 g 四水合七鉬酸銨,47.3g 六水合硝酸鎳,150.0

g 去離子水，在 60°C 下，充分攪拌 20 min 後，冷卻至室溫，再用去離子水定容到 200.0 mL，得到的溶液記為 Q-0。

【0283】 取 200 g 載體 S-0，使用 Q-0 浸漬，自然晾乾 24 小時，後 120°C 乾燥 4 小時，後在 450°C 下焙燒 5.0 小時，得到的氧化態加氫催化劑記為 CT-0（以催化劑的重量計，載體的含量為 73.3%，鉬以氧化物計的含量為 22.2%，鎳以氧化物計的含量為 4.5%）。

實施例 E1

【0284】 取 1000 g 環己烷，50.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 SQ-0。

【0285】 取 1000 g 環己烷，2.0 g 二甲基二硫，配製成的硫化液記為 TQ-1。

【0286】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化處理，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6 小時，得到的硫化態加氫催化劑記為 SCT-0。

【0287】 將反應管溫度降低至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 TCT-1。

【0288】 將反應管溫度降低至 160°C，壓力調整至 5.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，混合氣體中，氫氣體積分數為

95%，硒化氫的體積分數為 5%，混合氣體的流量為 300.0 mL/min，處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-1。

實施例 E2

【0289】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 E1。

【0290】 取 1000 g 環己烷，3.0 g 二硫化碳，配製成的硫化液記為 TQ-2。

【0291】 將裝有硫化態加氫催化劑 SCT-0 的反應管溫度降低至 280°C，氫氣壓力調整至 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-2，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-2。

【0292】 將反應管溫度降低至 180°C，壓力調整至 8.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 93%，硒化氫的體積分數為 7%，混合氣體流量為 400.0 mL/min，處理時間為 4.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-2。

實施例 E3

【0293】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 E1。

【0294】 取 1000 g 環己烷，4.0 g 二甲基亞砷，配製成的硫化液記為 TQ-3。

【0295】 將裝有硫化態加氫催化劑 SCT-0 的反應管溫度降低至 300°C，氫氣壓力調整至 10.0 MPa，氫氣的流量為 400.0 mL/min，向反應管

中通入 TQ-3，流量為 40.0 mL/h，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-3。

【0296】 將反應管溫度降低至 200°C，壓力調整至 7.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 90%，硒化氫的體積分數為 10%，混合氣體流量為 500.0 mL/min，處理時間為 5.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-3。

實施例 E4

【0297】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 E1。

【0298】 將裝有硫化態加氫催化劑 SCT-0 的反應管溫度降低至 270°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，同時通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫氣與硫化氫的分壓比例為 400:1，混合氣體流量為 400.0 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-4。

【0299】 將反應管溫度降低至 180°C，壓力調整至 8.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 93%，硒化氫的體積分數為 7%，混合氣體流量為 500.0 mL/min，處理時間為 4.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-4。

實施例 E5

【0300】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 E1。

【0301】 將裝有硫化態加氫催化劑 SCT-0 的反應管溫度降低至 250°C，反應壓力調整至 6.0 MPa，同時通入氫氣和硫化氫的混合氣體，氫

氣與硫化氫的分壓比例為 400:1，混合氣體流量為 400.0 mL/min，處理時間為 12 小時。得到的催化劑記為 TCT-5。

【0302】 將反應管溫度降低至 210°C，壓力調整至 7.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 88%，硒化氫的體積分數為 12%，混合氣體流量為 300.0 mL/min，處理時間為 5.0 小時。得到的催化劑記為 ECT-5。

對比例 E1

【0303】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，使用 SQ-0 進行硫化，硫化過程中，氫氣的壓力為 6.0 MPa，氫氣的流量為 300.0 mL/min，硫化液 SQ-0 的流量為 40.0 mL/h，硫化溫度為 350°C，硫化時間為 6.0 小時，硫化後的催化劑記為 DCT-1。

對比例 E2

【0304】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 E1。

【0305】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0 MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，向反應管中通入 TQ-1，流量為 30.0 mL/h，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DCT-2。

對比例 E3

【0306】 硫化態加氫催化劑 SCT-0 的製備過程同實施例 E1。

【0307】 將裝有 SCT-0 的反應管降溫至 180°C，氫氣壓力調整至 8.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 93 %，硒化氫的體積分數為 7 %，氣體流量為 400.0 mL/min，處理時間為 4.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-3。

對比例 E4

【0308】 催化劑 DCT-1 的製備過程同對比例 E1。

【0309】 將裝有 DCT-1 的反應管降溫至 260°C，氫氣壓力調整至 5.0MPa，氫氣的流量為 200.0 mL/min，處理時間為 9 小時。得到的催化劑記為 DTCT-4。

【0310】 將反應管溫度降低至 160°C，壓力調整至 5.0 MPa，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中，氫氣體積分數為 95 %，硒化氫的體積分數為 5 %，混合氣體流量為 300.0 mL/min，處理時間為 3.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-4。

對比例 E5

【0311】 取 20.0 g CT-0 裝入反應管中，向反應管中通入氫氣和硒化氫的混合氣體，其中氫氣的體積分數為 90%，硒化氫的體積分數為 10 %，反應溫度為 200°C，反應壓力為 7.0 MPa，混合氣體流量為 500.0 mL/min，處理時間為 5.0 小時。得到的催化劑記為 DCT-5。

【0312】 以上催化劑的組成如表 E1 所示。

表 E1 各例所得催化劑的物化組成

催化劑編號	Mo, wt%	Ni, wt%	Se, wt%	S, wt%
ECT-1	13.9	3.30	2.29	8.61
ECT-2	14.1	3.28	2.41	8.56
ECT-3	13.8	3.27	2.66	8.51
ECT-4	14.3	3.25	2.57	8.46
ECT-5	14.1	3.18	2.70	8.37
DCT-1	14.1	3.29	-	9.70
DCT-2	14.0	3.21	-	8.68
DCT-3	14.1	3.18	1.26	9.39
DCT-4	14.0	3.17	4.68	4.65
DCT-5	13.9	3.28	17.67	-

【0313】 對加氫脫殘炭催化劑進行 TEM-EDS 表徵，得出催化劑中分佈在 Ni-Mo-S 活性相區域內的 Se 含量占總 Se 含量的百分數以及 Ni-Mo-S 活性相邊角位的硫含量占 Ni-Mo-S 活性相中總硫含量的百分數。具體見表 E2。

表 E2

催化劑編號	ECT	ECT	ECT	ECT	ECT	DCT	DCT	DCT	DCT
	-1	-2	-3	-4	-5	-1	-2	-3	-4
Se-Ni-Mo-S/Se 總, %	93	95	94	96	98	-	-	51	35
S 邊角位/S 總, %	2.6	2.4	2.7	2.9	2.7	9.6	3.1	5.7	6.9

測試例 E1

【0314】 分別對實施例 E1-E5 所得的催化劑進行活性評價，渣油原料性質見表 E3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑 (FZC-100B)、加氫脫金屬催化劑(FZC-204A)、加氫脫硫催化劑(FZC-33B)，所述保護劑、加氫脫金屬催化劑、加氫脫硫催化劑、實施例所得催化劑的裝填體積比為 1.5 : 2.0 : 2.0 : 4.5。操作條件為：反應溫度 380°C，反應壓力 16.0 MPa，氫油體積比 1200:1，液時體積空速為 0.2 h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，飽和分 and 氮含量進行分析，結果如表 E4 所示。

對比測試例 E1

【0315】 分別對對比例 E1-E5 所得的催化劑進行活性評價，渣油原料性質見表 E3。採用固定床工藝，在上述催化劑之前裝填加氫保護劑 (FZC-100B)、加氫脫金屬催化劑(FZC-204A)、加氫脫硫催化劑(FZC-33B)，所述保護劑、加氫脫金屬催化劑、加氫脫硫催化劑、對比例所得催化劑的裝填體積比為 1.5 : 2.0 : 2.0 : 4.5。操作條件為：反應溫度 380°C，反應壓力 16.0MPa，氫油體積比 1200:1，液時體積空速為 0.2 h⁻¹。反應評價 2000 h 後針對加氫生成油不低於 200°C 餾分中，殘炭值，飽和分 and 氮含量進行分析，結果如表 E4 所示。

表 E3 原料油性質

密度，kg/m ³	1002
鈳+鎳含量， μ g/g	99.8
硫含量， μ g/g	39745
氮含量， μ g/g	4153
飽和分，wt%	37.7
芳香分，wt%	29.0
膠質，wt%	30.5
瀝青質，wt%	2.8
殘炭值，wt%	19.8

表 E4 各催化劑 2000 h 加氫評價結果

	催化劑編號	氮含量， μ g/g	殘炭值，wt%	飽和分，wt%
實施例 E1	ECT-1	952	3.1	57.4
實施例 E2	ECT-2	921	3.4	56.6
實施例 E3	ECT-3	904	2.7	58.1
實施例 E4	ECT-4	895	3.0	59.3
實施例 E5	ECT-5	901	2.8	58.4
對比例 E1	DCT-1	1569	5.7	48.7
對比例 E2	DCT-2	1711	5.9	47.1
對比例 E3	DCT-3	1274	3.9	52.0
對比例 E4	DCT-4	1952	6.3	45.4
對比例 E5	DCT-5	2546	10.4	42.8

【0316】 從表 E4 的評價結果中可以看出，本發明催化劑有良好的加氫脫殘炭、加氫飽和能力和較好的加氫脫氮能力。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種加氫催化劑，所述加氫催化劑為硫化態加氫催化劑，包括載體以及活性組分 A、活性組分 B 和改性助劑組分，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種，所述改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種；

其中，所述加氫催化劑採用 TEM-EDS 方法表徵，分佈在 A-B-S 活性相區域內的改性助劑組分含量占總改性助劑組分含量的 60%-98%。

【請求項2】 如請求項 1 所述的加氫催化劑，其中，所述加氫催化劑採用 TEM-EDS 方法表徵，A-B-S 活性相邊角位的硫含量占 A-B-S 活性相中總硫含量的 6.0% 以下。

【請求項3】 如請求項 1 所述的加氫催化劑，其中，以加氫催化劑的質量為基準，以元素計，活性組分 A 的含量為 1-10%；以元素計，活性組分 B 的含量為 6%-24%；

以加氫催化劑的質量為基準，以元素計，改性助劑組分的含量為 0.2%-4%；

以加氫催化劑的質量為基準，硫元素的含量為 3%-20%。

【請求項4】 如請求項 1-3 中任意一項所述的加氫催化劑，其中，所述活性組分 A 為 Co 和/或 Ni，所述活性組分 B 為 Mo 和/或 W；

所述改性助劑組分選自 Cu、Ag、Au、Mg、Ca、Zn、Cd、Ga 和 Se 中的至少一種；

所述載體選自氧化鋁、氧化矽和無定形矽鋁中的至少一種。

【請求項5】 一種加氫催化劑的製備方法，該方法包括以下步驟：

(1) 對氧化態加氫催化劑進行硫化，得到硫化態加氫催化劑；

(2) 將所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理；

(3) 將步驟(2)得到的處理後的催化劑與含有改性助劑組分前驅物的物料進行接觸反應；

其中，改性助劑組分選自 IB、IIA、IIB、IIIA 和 VIA 族元素中的至少一種。

【請求項6】 如請求項 5 所述的製備方法，其中，所述氧化態加氫催化劑包括載體以及活性組分 A 和活性組分 B，所述活性組分 A 選自第 VIII 族金屬元素中的至少一種，所述活性組分 B 選自第 VIB 族金屬元素中的至少一種；

所述載體選自氧化鋁、氧化矽和無定形矽鋁中的至少一種；

以氧化態加氫催化劑的重量為基準，載體的含量為 50%-90%，以氧化物計的活性組分 B 的含量為 10%-35%，以氧化物計的活性組分 A 的含量為 2%-8%。

【請求項7】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，所述硫化包括乾法硫化和/或濕法硫化；

所述硫化的條件包括：硫化溫度為 240-400℃，硫化時間為 2-10h，氫氣的壓力為 2-12MPa，氫氣的流量為 2-25mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【請求項8】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，步驟(2) 所述失硫化處理的溫度低於所述硫化的溫度；

所述失硫化處理的條件包括：溫度為 180-370℃；處理時間為 4-24 小時，總壓力為 2-18MPa。

【請求項9】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，步驟(2) 中，所述失硫化處理為輕度失硫化處理，採用如下至少一種方式進行：

(a) 用含有硫化氫的氫氣對所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理；

(b) 在氫氣存在下，用硫化液對所述硫化態加氫催化劑進行失硫化處理。

【請求項10】 如請求項 9 所述的製備方法，其中，方式 (a) 中，硫化氫與氫氣的體積比為 200:1-800:1:1，總氣體流量為 5-30mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑；

和/或，方式(b)中，硫化液包括含硫化合物和有機溶劑，其中，含硫化合物選自二甲基二硫、二硫化碳、二乙基硫、乙硫醇、正丁硫醇、二叔任基多硫化物和二甲基亞砷中的至少一種；有機溶劑選自環己烷、正庚烷、航空煤油和柴油中的至少一種；

所述硫化液中含硫化合物的質量分數為 0.1%-0.6%；

失硫化處理過程中，硫化液的流量為 $0.5-4.5\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑；

失硫化處理過程中，氫氣流量為 $5-30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 氧化態加氫催化劑。

【請求項11】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，所述改性助劑組分選自 Cu、Ag、Au、Mg、Ca、Zn、Cd、Ga 和 Se 中的至少一種；

所述改性助劑組分前驅物選自乙醯丙酮鎂、三乙基鎂、硬脂酸銀、乙醯丙酮銀、環己烷丁酸銀、硬脂酸鎂、二丁基鎂、丙酮酸鎂、L-天門冬氨酸鎂、四苯基吡啶鎂中、環烷酸鋅、甘油鋅、二乙基硒和硒化氫中的至少一種。

【請求項12】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，所述含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的有機溶液；

所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，所述改性助劑組分前驅物的質量含量為 0.5%-5%；

所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，溶劑選自甲苯、環己烷、十氫萘、四氫萘和正庚烷中的一種或幾種。

【請求項13】 如請求項 12 所述的製備方法，其中，所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中還含有穩定劑，所述穩定劑選自有機鹼性氮化物；

所述含有改性助劑組分前驅物的有機溶液中，所述穩定劑的質量含量為 2%-8%。

【請求項14】 如請求項 13 所述的製備方法，其中，所述穩定劑選自三乙醇胺、二乙醇胺、一乙醇胺、吡啶、喹啉和苯胺中的至少一種。

【請求項15】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，步驟(3)所述接觸反應的條件包括：溫度為 80-220℃，壓力為 0.2-8MPa，反應時間為 2-24 小時；氫氣的用流為 2-20 mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑；所述含有改性助劑組分前驅物的物料流量為 2-10 mL·h⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【請求項16】 如請求項 5 或 6 所述的製備方法，其中，所述含有改性助劑組分前驅物的物料為含有改性助劑組分前驅物的混合氣體，所述混合氣體中還含有氫氣；

所述含有改性助劑組分前驅物的混合氣體中，所述改性助劑組分前驅物的體積含量為 1%-20%，氫氣的體積含量為 80%-99%；

所述改性助劑組分前驅物為硒化氫；

步驟(3)所述接觸反應的條件包括：溫度為 120-250℃，反應時間為 1-8 小時；反應壓力為 2-12MPa，所述含有改性助劑組分前驅物的混合氣體的流量為 5-40 mL·min⁻¹·g⁻¹ 氧化態加氫催化劑。

【請求項17】 一種如請求項 1-4 中任意一項所述加氫催化劑或按照請求項 5-16 中任意一項所述方法製備的加氫催化劑在油品加氫中的應用。