(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 6 月 29 日 (29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/116391 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 21/04 (2006.01) *C01F 7/30* (2022.01)
C10G 45/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/136126

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 2 日 (02.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111588094.5 2021年12月23日 (23.12.2021) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 王丹 (WANG, Dan); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 宋金鹤 (SONG, Jinhe); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 张文成 (ZHANG, Wencheng); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 温广明 (WEN, Guangming); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 马宝利 (MA, Baoli); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 徐铁钢 (XU, Tiegang); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 李瑞峰 (LI, Ruifeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 郭金涛 (GUO, Jintao); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 徐伟池 (XU, Weichi); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 谭明伟 (TAN, Mingwei); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

(54) **Title:** B ACID-CONTAINING HYDROGENATION CATALYST CARRIER, AND PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种含B酸的加氢催化剂载体及其制备与应用

(57) **Abstract:** A B acid-containing hydrogenation catalyst carrier, and the preparation and use thereof. The B acid-containing hydrogenation catalyst carrier is prepared with a commercial alumina carrier and a B acid-containing alumina material as raw materials, wherein on the basis that the total weight of the raw materials is 100%, the B acid-containing hydrogenation catalyst carrier comprises 50-95% of the commercial alumina carrier, and 5-50% of the B acid-containing alumina material. By introducing the B acid-containing alumina material into the catalyst carrier, a carrier material containing rich B acid centers is prepared, and the B acid is mainly weak acid and moderately strong acid. An activity evaluation result of an Ni-W catalyst prepared from the B acid-containing hydrogenation catalyst carrier shows that the catalyst has a high hydrodesulfurization activity, and improves the direct desulfurization and isomerization-direct desulfurization reaction paths of 4,6-DMDBT without obvious influence on the liquid yield, indicating that no obvious cracking reaction occurs during the hydrogenation reaction process.

(57) 摘要: 一种含B酸的加氢催化剂载体及其制备与应用, 含B酸的加氢催化剂载体是以商用氧化铝载体和含B酸的氧化铝材料为原料制得的, 其中, 以原料的总重量为100%计, 其包括50-95%的商用氧化铝载体和5-50%的含B酸的氧化铝材料。通过将含B酸的氧化铝材料引入催化剂载体, 制备出含有丰富B酸中心的载体材料, 且以弱酸和中强酸为主。采用含B酸的加氢催化剂载体制备的Ni-W催化剂活性评价结果表明, 催化剂加氢脱硫活性高, 并且提高了4,6-DMDBT的直接脱硫和异构-直接脱硫反应路径, 且没有明显影响液体收率, 说明加氢反应过程中并未发生明显的裂化反应。

WO 2023/116391 A1

[见续页]

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种含 B 酸的加氢催化剂载体及其制备与应用

技术领域

本发明涉及一种含 B 酸的加氢催化剂载体及其制备与应用，属于石油炼制加氢技术领域。

背景技术

随着油品质量的不断升级、环保法规的日益严格以及原油日趋劣质化、重质化，加氢技术在全世界范围内都得到广泛重视和应用。国六柴油标准的实施，柴油加氢装置苛刻度提高，装置运行周期缩短，为了不影响装置的运行周期，对催化剂活性提出更高的要求，在催化剂中引入 B 酸中心，改变硫化物加氢反应路径，提高加氢反应效率进而降低反应温度是解决这一问题的关键。

目前，柴油加氢精制催化剂载体一般以氧化铝为主，未经改性的氧化铝载体表面只有 L 酸，为了提高催化剂表面的 B 酸，研究者们在载体制备过程中加入 F、B、Zr 等元素来增加载体的 B 酸含量，但这些改性方法形成的 B 酸中心随机且酸量不可控。柴油加氢精制催化剂对载体酸强度的要求不能太强，以弱酸为主，避免加氢过程中发生裂化，影响精制柴油的收率。而对于裂化和异构类催化剂一般采用向载体中加入分子筛和无定形硅铝来调节载体的酸性和酸量，一般这类催化剂要求的酸性较强。

中国专利 CN104646073A 公开了一种加氢催化剂载体，按重量百分比为分子筛 10-70wt%、氧化铝 10-40wt%、二氧化硅 5-30wt%，其余为粘结剂；加氢催化剂载体比表面积为 380-573m^2/g，孔体积为 0.63-0.94cc/g，红外酸量为 0.10-0.45mmol/g，B 酸和 L 酸的比值为 2.3-0.9:1；分子筛为介孔无定形硅铝包覆微孔 Beta 分子筛的多级孔复合分子筛，氧化钠的含量≤0.05wt%，红外酸量为 0.23-0.58mmol/g。

中国专利 CN108262066A 公开了一种加氢催化剂载体，包括固体酸组分和无定型耐热氧化物，其中，所述加氢催化剂载体的比表面积为 220-430m^2/g，总孔容为 0.35-0.70mL/g，红外酸量为 0.50-1.0mmol/g，B 酸和 L 酸的比值为 0.2-1.0，径向抗压碎力大于 130N/cm；以所述载体的总重量为基准，所述固体酸组分含量为 10-80%，所述无定型耐热氧化物含量为 20-90%；其中，所述固体酸组分为 MCM-22 分子筛，其硅铝比为 10-50，比表面积为 400-700m^2/g，孔容为 0.35-0.75mL/g。

中国专利 CN106311309A 公开了一种加氢催化剂载体，包括氧化铝载体、分子筛，

所述氧化铝载体与分子筛的重量比为 7:1；上述加氢催化剂载体的制备方法包括如下步骤：a、将氧化铝载体、分子筛溶于去离子水中形成混合浆料；b、混合浆料焙烧得到催化剂载体成品；所述氧化铝载体的孔容为 0.2-0.5mL/g，比表面积为 400-500m^2/g，孔直径为 5-8nm 的孔占总孔容的 90%，压碎强度为 300N/cm-500N/cm，红外总酸量为 0.30-0.45mmol/g，中强酸量/红外总酸量为 0.56-0.81，L 酸量/B 酸量为 1.40-2.30。

中国专利 CN108262076A 公开了一种加氢催化剂载体，包括固体酸组分和无定型耐热氧化物，其中：所述加氢催化剂载体的比表面积 220-450m^2/g，总孔容为 0.35-0.70mL/g，红外酸量为 0.50-1.0mmol/g，B 酸和 L 酸的比值为 0.2-1.0，径向抗压碎力大于 130N/cm；以所述载体的总重量为基准，固体酸组分含量为 10-80%，无定型耐热氧化物含量为 20-90；其中，所述固体酸组分为 MCM-22 分子筛和 ZSM-5 分子筛的混合物，混合比例为 1:10-10:1；所述 MCM-22 分子筛的硅铝比为 10-60，比表面积为 400-600m^2/g，孔容为 0.35-0.75mL/g；所述 ZSM-5 分子筛的硅铝比为 10-60，比表面积为 300-500m^2/g，孔容为 0.15-0.65mL/g。

中国专利 CN108262074A 公开了一种加氢催化剂载体，包括固体酸组分和无定型耐热氧化物，其中：所述加氢催化剂载体的比表面积为 220-450m^2/g，总孔容为 0.35-0.70mL/g，红外酸量为 0.50-1.0mmol/g，B 酸和 L 酸的比值为 0.2-1.0，径向抗压碎力大于 130N/cm；以所述载体的总重量为基准，固体酸组分含量为 10-80%，无定型耐热氧化物含量为 20-90%；其中，所述固体酸组分为 MCM-22 分子筛和 Y 分子筛的混合物，混合比例为 1:10-10:1；所述 MCM-22 分子筛的硅铝比为 10-60，比表面积为 400-600m^2/g，孔容为 0.35-0.75mL/g；所述 Y 分子筛的硅铝比为 5-60，比表面积为 500-800m^2/g，孔容为 0.8-1.0mL/g，晶胞参数为 2.430-2.450nm。

中国专利 CN105983445A 公开了一种加氢催化剂载体，其中：以含硅和磷的氧化铝为加氢催化剂载体，载体孔容为 0.7-1.5mL/g，比表面积为 250-450m^2/g，催化剂载体 20-30nm 孔比例达到 20%以上，载体表面酸性质为：酸量为 0.2-0.7mmol/g，B 酸为 0.1-0.3mmol/g。

中国专利CN103896318A 公开了一种用于催化裂化催化剂的富 B 酸介孔氧化铝载体材料，其是以 NH_4BF_4 改性拟薄水铝石并添加 P123 模板剂制得，该材料具有介孔结构，孔容为 0.32-0.41mL/g，比表面积为 200-237m^2/g；该技术的缺陷或相对本发明的不足之处：该发明公开的材料孔容比表面积存在局限，且该氧化铝材料用于催化裂化。

中国专利 CN112619632A 公开了一种采用共沉淀法制备的硼、磷、氟、镁等元素改性氧化铝载体，该材料 250-450℃ 红外酸酸量为 0.18-0.55mmol/g，其中 B 酸酸量为

0.08-0.150mmol/g，L 酸酸量为 0.10-0.40mmol/g。

文献“富 B 酸氧化铝的制备及以其为载体催化剂的加氢脱硫反应性能”中用氟硼酸铵改性拟薄水铝石制备了富 B 酸氧化铝载体，通过调整 F/Al 比制备出 B/L 比值为 0.17-1.06 的氧化铝载体，用于 4,6-DMDBT 加氢，可提高 4,6-DMDBT 的直接经异构-直接脱硫路径。但该载体改性过程中明显破坏了载体比表面和孔结构，当 B/L 值为 1.06 时，比表面损失 17.3%，孔容损失 7.9%，这样的载体不利于活性金属分散和反应物的扩散。

综上，目前本领域于催化剂载体中引入 B 酸，大多数以在载体中添加各种含 B 酸的分子筛，但含分子筛的催化剂载体酸性强，适合制备裂化催化剂；还有在载体制备过程中引入 F、B、Zr 等元素，这种方法制备的载体酸性中心形成随机，酸量不可控。在提高载体 B 酸酸量的同时导致了载体的总酸量过大，或者提高了 B 酸酸量的比例但 B 酸酸量没有显著提高，另外，在提高载体孔径的同时导致了载体比表面积损失过大。

因此，提供一种新型的含 B 酸的加氢催化剂载体及其制备与应用已经成为本领域亟需解决的技术问题。

发明内容

为了解决上述的缺点和不足，本发明的一个目的在于提供一种含 B 酸的加氢催化剂载体。

本发明的另一个目的还在于提供以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的制备方法。

本发明的又一个目的还在于提供一种加氢精制催化剂，其载体为以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体。

本发明的再一个目的还在于提供以上所述的加氢精制催化剂在石油炼制领域中加氢精制过程的应用。

为了实现以上目的，一方面，本发明提供了一种含 B 酸的加氢催化剂载体，其中，所述含 B 酸的加氢催化剂载体是以商用氧化铝载体和含 B 酸的氧化铝材料为原料制得的，其中，以所述原料的总重量为 100%计，其包括 50-95%的商用氧化铝载体和 5-50%的含 B 酸的氧化铝材料。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，以所述含 B 酸的加氢催化剂载体的总重量为 100%计，其包括 60-75%的商用氧化铝载体和 25-40%的含 B 酸的氧化铝材料。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述含 B

酸的氧化铝材料的 B/L 酸值为 0.3-2.5，比表面积为 200-300m^2/g，孔容为 0.55-0.90mL/g。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述含 B 酸的氧化铝材料的 B/L 酸值为 0.8-1.6。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述含 B 酸的氧化铝材料是以普通的拟薄水铝石为原料采用溶胶凝胶法通过 NH_4BF_4 改性制得的，包括：

先用酸溶液将拟薄水铝石配制成均匀的铝溶胶浆液，然后于搅拌条件下将室温下 NH_4BF_4 饱和溶液滴加到铝溶胶浆液中并形成凝胶，再对所述凝胶进行真空干燥后焙烧，得到所述含 B 酸的氧化铝材料。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，于 70-80℃的温度条件下，用酸溶液将拟薄水铝石配制成均匀的铝溶胶浆液。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述酸溶液包括无机酸溶液或有机酸溶液。在本发明的一些实施例中，所述无机酸溶液例如可以为浓硝酸。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述拟薄水铝石的比表面积为 300-600m^2/g，孔容为 0.40-0.70mL/g。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述 NH_4BF_4 饱和溶液的滴加速度为 3-5mL/min。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，控制 F/Al 摩尔比为 0.06-0.18。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述焙烧的温度为 350-450℃，优选为 400-450℃。

本发明将含 B 酸的氧化铝材料的制备过程中的焙烧温度控制在上述范围，可以保证含 B 酸的氧化铝材料表面 B 酸量不被破坏。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述商用氧化铝载体的比表面积为 380-600m^2/g，孔容为 0.40-0.60mL/g。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的比表面积为 220-450m^2/g，孔容为 0.45-0.70mL/g；

优选地，所述比表面积为 300-400m^2/g，孔容为 0.50-0.60mL/g。

作为本发明以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的一具体实施方式，其中，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的 B/L 酸值在 0.01-0.8 之间，150℃ 红外酸量占总酸量的 60-70%，

其中 B 酸量占红外酸量的 5-40%；250ºC 红外酸量占总酸量的 20-30%，其中 B 酸量占红外酸量的 4-40%；350ºC 红外酸量占总酸量的 5-15%，其中 B 酸量占红外酸量的 2-35%；

优选地，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的 B/L 酸值在 0.3-0.59 之间，150ºC 红外酸量占总酸量的 63-68%，其中 B 酸量占红外酸量的 20-40%；250ºC 红外酸量占总酸量的 23-28%，其中 B 酸量占红外酸量的 20-40%；350ºC 红外酸量占总酸量的 8-12%，其中 B 酸量占红外酸量的 12-34%。

其中，本发明所述“红外酸量”为“B 酸量”与“L 酸量”之和，“总酸量”是指不同温度点的红外酸量之和，而不同温度点红外酸量与总酸量之比是指该温度点所对应的红外酸量与总酸量的比值。

另一方面，本发明还提供了以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体的制备方法，其中，所述制备方法包括：

按比例将商用氧化铝载体和含 B 酸的氧化铝材料混合，加入田菁粉后进行干混并使粉体混合均匀，得到干混样品；

将硝酸溶液加入干混样品中进行湿混，得到湿混样品；

对所述湿混样品进行成型，再对成型后的产品进行烘干、焙烧，得到所述含 B 酸的加氢催化剂载体。

本发明按一定比例将商用氧化铝载体和含 B 酸的氧化铝材料混合制备含 B 酸的加氢催化剂载体，可将含 B 酸的氧化铝材料引入催化剂的载体中，从而实现催化剂载体上 B 酸酸量的可控制备。

本发明对所述含 B 酸的加氢催化剂载体的制备过程中的田菁粉用量、硝酸溶液的浓度以及用量、干混时间、湿混时间、成型方式、烘干以及焙烧条件等均不做具体要求，本领域技术人员可以根据实际作业需要合理设置该些参数，只要保证可以实现制备含 B 酸的加氢催化剂载体的目的即可。

又一方面，本发明还提供了一种加氢精制催化剂，其中，所述加氢精制催化剂的载体为以上所述含 B 酸的加氢催化剂载体。

作为本发明以上所述加氢精制催化剂的一具体实施方式，其中，所述加氢精制催化剂的强度>130N/cm。在本发明一些较为优选的实施例中，所述加氢精制催化剂的强度≥160N/cm。

再一方面，本发明还提供了以上所述的加氢精制催化剂在石油炼制领域中加氢精制过程的应用。

作为本发明以上所述应用的一具体实施方式，其中，所述石油炼制领域中加氢精制

过程包括汽柴油加氢精制。

本发明首先通过溶胶凝胶法合成含高 B 酸量的氧化铝材料，再将合适比例的含 B 酸的氧化铝材料与商用氧化铝载体混合制备所述含 B 酸的加氢催化剂载体，这种在加氢催化剂载体中引入 B 酸的方式使载体上 B 酸的酸强度和酸量都在可控范围内，载体上适宜的酸强度和酸量能够促进馏分油中带有空间位阻类难脱除的硫化物通过直接脱硫反应路径脱除，从而提高加氢脱硫反应速率，降低反应温度，同时可以促进硫、氮化物、芳烃的同步脱除。

本发明所能达成的有益技术效果包括：

（1）本发明通过将含 B 酸的氧化铝材料引入催化剂载体，制备出含有丰富 B 酸中心的载体材料，且以弱酸和中强酸为主。

（2）采用本发明提供的所述含 B 酸的加氢催化剂载体制备的 Ni-W 催化剂活性评价结果表明，该催化剂加氢脱硫活性高，并且提高了 4,6-DMDBT 的直接脱硫和异构-直接脱硫反应路径，且没有明显影响液体收率，说明加氢反应过程中并未发生明显的裂化反应。产生该有益效果的原因或机理为：4,6-DMDBT 具有较大的空间位阻，加氢活性中心难于接触硫原子导致直接加氢脱硫反应时反应速率及脱硫率偏低，该催化剂中 B 酸中心的存在促进了 4,6-DMDBT 的 4、6 位甲基转移而提高了直接脱硫和异构-直接脱硫反应路径，大大提高了脱硫效率和脱硫活性。

具体实施方式

需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书中的术语“包括”以及其任何变形，意图在于覆盖不排他的包含，例如，包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元，而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

本发明所公开的“范围”以下限和上限的形式给出。可以分别为一个或多个下限，和一个或多个上限。给定的范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的。选定的下限和上限限定了特别范围的边界。所有以这种方式进行限定的范围是可组合的，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是可以预料到的。此外，如果列出的最小范围值为 1 和 2，列出的最大范围值为 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。

在本发明中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的

缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本发明中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。

在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有实施方式以及优选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附表及实施例，对本发明进行进一步详细说明。下列所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例，仅用于说明本发明，而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

实施例 1

本实施例提供了一系列含 B 酸的氧化铝材料，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

首先将 20g 拟薄水铝石粉（CL0）加入到 285mL 去离子水中，在搅拌的同时滴加约 10g 浓度为 68wt%（下同）的浓硝酸；然后加热至 80°C，再滴加浓硝酸至完全成胶，得到均匀的铝溶胶浆液，控制铝溶胶浆液的 pH 值<2。

称取一定质量的 NH_4BF_4，室温下配置成 NH_4BF_4 饱和溶液。

将不同量的 NH_4BF_4 饱和溶液分别倒入速控进样器中，逐渐滴入剧烈搅拌的铝溶胶浆液中，在滴加的过程中，调节滴加的速度为 4mL/min，滴完以后，剧烈搅拌直至铝溶胶浆液形成凝胶，然后将此凝胶在 110°C 真空干燥 10 小时（真空度小于 80mmHg），之后在 400°C 焙烧 4 个小时，焙烧后所得的产物即为含 B 酸的氧化铝材料。

其中，通过对含 B 酸的氧化铝材料进行元素分析获得其中的 F/Al 摩尔比分别为 0.06、0.09、0.12、0.15、0.18，相应地，将所述含 B 酸的氧化铝材料分别记为 CL1-CL5，同时将拟薄水铝石铝空白样品记作 CL0，CL0 和 CL1-CL5 的孔结构性质及酸性见表 1。

表 1 含 B 酸的氧化铝材料物性数据

样品	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	V $mL \cdot g^{-1}$	B/L
CL0	355.5	0.52	0.00
CL1	285.4	0.56	0.37

CL2	264.1	0.58	0.88
CL3	250.6	0.61	1.60
CL4	231.4	0.65	2.45
CL5	217.8	0.66	1.54

注：表 1 中的比表面积（S_{BET}）、孔容（V）及 B/L 酸值均是通过本领域常规方法测得的。

由以上表 1 可知，实施例 1 成功地制得了含 B 酸的氧化铝材料，其 B/L 酸值为 0.3-2.5，比表面积为 200-300m^2/g，孔容为 0.55-0.7mL/g。

从以上表 1 中还可以获知，拟薄水铝石粉通过 NH_4BF_4 改性后 B 酸增加，但同时对比表面造成了一定的负面影响，随着 F/Al 摩尔比的增加比表面逐渐降低，孔容不断增大；但 B/L 比值存在拐点，当 F/Al=0.15 时，B/L 达到 2.45，F/Al 继续增加至 0.18 时，B/L 下降至 1.54。

实施例 1-1

本实施例提供了一系列含 B 酸的氧化铝材料，其制备方法与实施例 1 中提供的制备方法的区别在于：本实施例通过控制 NH_4BF_4 饱和溶液的加入量制备 F/Al=0.15 的 B 酸氧化铝材料；

所用的拟薄水铝石（DL0 和 EL0）的物性数据如下表 2 所示。

本实施例中所使用的不同的拟薄水铝石的物性数据以及所制备得到的 F/Al=0.15 的 B 酸氧化铝材料的物性数据如下表 2 所示。

表 2 不同的拟薄水铝石及所得含 B 酸的氧化铝材料物性数据

样品	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	V $mL \cdot g^{-1}$	B/L
DL0	334	0.61	0.00
DL1	204	0.77	2.37
EL0	330	0.68	0.00
EL1	201	0.86	2.41

从以上表 2 可知，本实施例所合成的含 B 酸的氧化铝材料 DL1 和 EL1 的比表面积在 200-300m^2/g 范围内，孔容在 0.7-0.9mL/g。

以下实施例中采用商用氧化铝制备了一系列含 B 酸的氧化铝加氢催化剂载体，其中，商用氧化铝粉的比表面积为 425m^2/g，孔容为 0.52mL/g。

实施例 2

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 95g，CL2（或 CL3、CL4）材料 5g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-1、ZT3-1、ZT4-1。

实施例 3

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 90g，CL2（或 CL3、CL4）材料 10g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-2、ZT3-2、ZT4-2。

实施例 4

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 85g，CL2（或 CL3、CL4）材料 15g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-3、ZT3-3、ZT4-3。

实施例 5

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方

法制得：

取商业氧化铝 80g，CL2（或 CL3、CL4）材料 20g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-4、ZT3-4、ZT4-4。

实施例 6

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 70g，CL2（或 CL3、CL4）材料 30g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-5、ZT3-5、ZT4-5。

实施例 7

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 60g，CL2（或 CL3、CL4）材料 40g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-6、ZT3-6、ZT4-6。

实施例 8

本实施例提供了一系列含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝 50g，CL2（或 CL3、CL4）材料 50g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，于马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，分别记为 ZT2-7、ZT3-7、ZT4-7。

对比例 1

本对比例提供了一种加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取商业氧化铝（比表面积为 425m^2/g，孔容为 0.52mL/g）100g，加入 3g 田菁粉于大坩埚中进行干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 85g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径为 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，在马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到加氢催化剂载体，记为 ZT-0。

对比例 2

本对比例提供了一种含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取 100g 实施例 1 中制得的含 B 酸的氧化铝材料 CL1，加入 3g 田菁粉于大坩埚中进行干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 80g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径为 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120ºC 烘干 4h 后，在马弗炉中程序升温至 450ºC，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，记为 ZT-B1。

对比例 3

本对比例提供了一种含 B 酸的加氢催化剂载体，其是通过包括如下步骤的制备方法制得：

取 100g 的实施例 1-1 中制得的含 B 酸的氧化铝材料 DL1，加入 3g 田菁粉于大坩埚中进行干混 20min，使粉体混合均匀，得到干混样品；

将 0.15g 浓硝酸加入至 80g 去离子水中，充分溶解后，将其缓慢加入至干混样品中，进行粉体湿混 20min，得到湿混样品；

用双螺杆挤条机对湿混样品进行挤出成型，最终挤出样品为外径为 1.8mm 的三叶草条形载体，再于鼓风干燥箱中 120℃ 烘干 4h 后，在马弗炉中程序升温至 450℃，焙烧 4h，得到含 B 酸的加氢催化剂载体，记为 ZT-B2。

本发明实施例 2-实施例 8 以及对比例 2-对比例 3 提供的含 B 酸的加氢催化剂载体以及对比例 1 提供的加氢催化剂载体的物性参数及酸分布情况见表 3 和表 4。

表 3 实施例 2-实施例 8 以及对比例 2-对比例 3 提供的含 B 酸的加氢催化剂载体以及对比例 1 提供的加氢催化剂载体的物性参数

样品	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	V $cm^3 \cdot g^{-1}$	B/L
ZT2-1	385.2	0.49	0.05
ZT2-2	376.1	0.50	0.07
ZT2-3	365.3	0.51	0.11
ZT2-4	350.4	0.53	0.15
ZT2-5	332.6	0.54	0.28
ZT2-6	315.5	0.55	0.41
ZT2-7	302.7	0.56	0.52
ZT3-1	380.6	0.50	0.10
ZT3-2	365.4	0.53	0.15
ZT3-3	344.1	0.54	0.21
ZT3-4	319.6	0.55	0.27
ZT3-5	307.4	0.57	0.38
ZT3-6	295.6	0.59	0.50
ZT3-7	256.8	0.60	0.59
ZT4-1	369.6	0.50	0.16
ZT4-2	345.4	0.53	0.25
ZT4-3	324.1	0.54	0.34
ZT4-4	301.6	0.55	0.41
ZT4-5	285.4	0.57	0.55
ZT4-6	261.6	0.59	0.68
ZT4-7	226.8	0.60	0.80

ZT-0	392.4	0.49	0.00
ZT-B1	255	0.53	0.31
ZT-B2	221	0.62	0.85

注：表 3 中的比表面积（S_{BET}）、孔容（V）及 B/L 酸值均是通过本领域常规方法测得的。

表 4 实施例 2-实施例 8 以及对比例 2-对比例 3 提供的含 B 酸的加氢催化剂载体以及对比例 1 提供的加氢催化剂载体的酸分布情况

样品名	弱酸（150℃）%		中强酸（250℃）%		强酸（350℃）%		总酸量
	LAS	BAS	LAS	BAS	LAS	BAS	μmol/g
ZT2-1	58.4	3.5	25.5	1.1	11.1	0.4	73
ZT2-2	57.4	4.3	24.9	1.6	11.2	0.6	71
ZT2-3	56.3	6.3	23.5	2.9	10.1	0.9	72
ZT2-4	55.6	8.7	22.2	3.3	9.2	1	70
ZT2-5	50.7	14.8	19.6	5.6	7.8	1.5	72
ZT2-6	46.5	19.7	17.2	7.3	7.3	2.1	71
ZT2-7	43.2	23.4	15.9	8.4	6.5	2.6	69
ZT3-1	56.6	5.7	23.9	2.6	10.4	0.8	73
ZT3-2	54.8	8.4	22.6	3.5	9.6	1.1	72
ZT3-3	52.8	12.2	20.9	3.9	8.8	1.4	71
ZT3-4	50.9	13.2	19.9	6.3	7.9	1.8	72
ZT3-5	46.4	17.6	18.7	7.8	7.4	2.1	70
ZT3-6	43.7	22.2	16.3	8.5	6.7	2.6	69
ZT3-7	40.9	25.6	14.9	9.1	6.3	3.2	68
ZT4-1	55.2	9.1	21.8	3.5	9.2	1.2	73
ZT4-2	51.6	14	20.3	4.7	8.1	1.3	72
ZT4-3	48.8	17.5	18.5	6.5	7.3	1.4	72
ZT4-4	45.6	19.2	17.4	7.5	7.9	2.4	70
ZT4-5	42.8	23.6	15.5	8.9	6.2	3	69
ZT4-6	39	27.1	14.6	10	5.9	3.4	68
ZT4-7	37.4	29.1	13.1	11.2	5.5	3.7	66
ZT-0	61.1	0.0	26.2	0.0	12.7	0.0	76
ZT-B1	50.0	16.3	18.7	6.3	7.5	1.2	72

ZT-B2	36.1	30.4	12.5	11.8	5.4	3.8	66

注：表 4 中的实验数据均是通过本领域常规方法测得的，并且表 4 中，某温度点的 LAS 酸量百分含量数据以及 BAS 酸量百分含量数据是基于总酸量计算得到的。

从表 3 和表 4 中可以看出，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的比表面积为 220-450m^2/g，孔容为 0.45-0.70mL/g，B/L 酸值在 0.01-0.8 之间，150ºC 红外酸量占总酸量的 60-70%，其中 B 酸占 5-40%；250ºC 红外酸量占总酸量的 20-30%，其中 B 酸占 4-40%；350ºC 红外酸量占总酸量的 5-15%，其中 B 酸占 2-35%。

从表 3 和表 4 中还可以看出，本发明实施例通过将含 B 酸的氧化铝材料引入催化剂载体，制备得到了含有丰富 B 酸中心的载体材料，且以弱酸和中强酸为主。

实施例 9

本实施例提供了一系列的 W-Ni 催化剂，其是以上述制备得到的 ZT2-3（B/L=0.11）、ZT3-4（B/L=0.27）、ZT3-6（B/L=0.50）、ZT3-7（B/L=0.59）、ZT4-7（B/L=0.80）为载体制得的，其制备方法具体包括：

（1）取 17.1g 的硝酸镍和 46.0g 的偏钨酸铵溶于 540.0g 的去离子水中，配制成混合浸渍液；

（2）分别称量 50g 的 ZT2-3（B/L=0.11）、ZT3-4（B/L=0.27）、ZT3-6（B/L=0.50）、ZT3-7（B/L=0.59）、ZT4-7（B/L=0.80）含 B 酸的加氢催化剂载体，采用等体积浸渍的方法将步骤（1）配制的浸渍液加入至 50g 载体中，每次浸渍后所得的催化剂前驱体放入超声波振荡器中超声 20 分钟，然后在 110ºC 干燥 4 个小时，之后在 480ºC，空气气氛中焙烧 4 个小时，制备得到 W-Ni 催化剂，分别命名为 CAT-1、CAT-2、CAT-3、CAT-4、CAT-5。

对比例 4

本对比例提供了一种 W-Ni 催化剂，其是以上述制备得到的 ZT-0 为载体制得的，其制备方法具体包括：

（1）取 17.1g 的硝酸镍和 46.0g 的偏钨酸铵溶于 540.0g 的去离子水中，配制成混合浸渍液；

（2）称量 50g 的 ZT-0 载体，采用等体积浸渍的方法将步骤（1）配制的浸渍液加入至 50g 载体中，每次浸渍后所得的催化剂前驱体放入超声波振荡器中超声 20 分钟，然后在 110ºC 干燥 4 个小时，之后在 480ºC，空气气氛中焙烧 4 个小时，制备得到 W-Ni 催化剂，命名为 CAT-0。

对比例 5

本对比例提供了一种 W-Ni 催化剂，其是以上述制备得到的 ZT-B1 为载体制得的，其制备方法具体包括：

（1）取 17.1g 的硝酸镍和 46.0g 的偏钨酸铵溶于 540.0g 的去离子水中，配制成混合浸渍液；

（2）称量 50g 的 ZT-B1 载体，采用等体积浸渍的方法将步骤（1）配制的浸渍液加入至 50g 载体中，每次浸渍后所得的催化剂前驱体放入超声波振荡器中超声 20 分钟，然后在 110ºC 干燥 4 个小时，之后在 480ºC，空气气氛中焙烧 4 个小时，制备得到 W-Ni 催化剂，命名为 CAT-B1。

对比例 6

本对比例提供了一种 W-Ni 催化剂，其是以上述制备得到的 ZT-B2 为载体制得的，其制备方法具体包括：

（1）取 17.1g 的硝酸镍和 46.0g 的偏钨酸铵溶于 540.0g 的去离子水中，配制成混合浸渍液；

（2）称量 50g 的 ZT-B2 载体，采用等体积浸渍的方法将步骤（1）配制的浸渍液加入至 50g 载体中，每次浸渍后所得的催化剂前驱体放入超声波振荡器中超声 20 分钟，然后在 110ºC 干燥 4 个小时，之后在 480ºC，空气气氛中焙烧 4 个小时，制备得到 W-Ni 催化剂，命名为 CAT-B2。

实施例 9 中提供的 W-Ni 催化剂 CAT-1、CAT-2、CAT-3、CAT-4、CAT-5 及对比例 4-6 中提供的 W-Ni 催化剂 CAT-0、CAT-B1、CAT-B2 的相关物性参数见表 5。

表 5 W-Ni 催化剂相关物性参数

样品	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	V $cm^3 \cdot g^{-1}$	B/L	强度，N/cm
CAT-1	280.8	0.39	0.15	220
CAT-2	246.2	0.41	0.31	211
CAT-3	211.6	0.44	0.58	205
CAT-4	193.2	0.46	0.69	181
CAT-5	160.5	0.46	0.88	160
CAT-0	301.4	0.35	0.02	232
CAT-B1	185.2	0.46	0.37	126
CAT-B2	152.7	0.48	0.90	103

注：表 5 中的比表面积（S_{BET}）、孔容（V）及 B/L 酸值均是通过本领域常规方法测得的。

从以上表 5 中可以看出，相较于对比例 4 中提供的 W-Ni 催化剂 CAT-0，以本发明实施例提供的含 B 酸的加氢催化剂载体为载体制得的 W-Ni 催化剂 CAT-1、CAT-2、CAT-3、CAT-4、CAT-5 具有更高的 B/L 酸值；并且随着所加入的 B 酸氧化铝材料的 B/L 值的增大，所得 W-Ni 催化剂的强度有不同程度的下降，但本发明实施例提供的 W-Ni 催化剂 CAT-1-CAT-5 的强度均能满足工业生产需求（其中，通常情况下，工业装置要求所用柴油加氢催化剂的强度大于 140N/cm）。

从以上表 5 中还可以看出，对比例 5 和对比例 6 分别提供的 CAT-B1 和 CAT-B2 两种催化剂的强度明显低于其他催化剂，这种强度的催化剂不能满足工业生产的需求。

催化剂评价实施例 10

本实施例对本发明实施例提供的 W-Ni 催化剂 CAT-1、CAT-2、CAT-3、CAT-4 以及对比例 4-6 中提供的 W-Ni 催化剂 CAT-0、CAT-B1、CAT-B2 的催化性能进行评价，包括：

所述评价为 2mL 微反评价，使用的催化剂量为 1g，以 4,6-二苯并噻吩（DBT）和喹啉（Q）的正癸烷溶液模型化合物（其中含有硫 1000mg/kg 和氮 500mg/kg）为原料，反应温度为 340°C，氢分压为 6.4MPa，氢油体积比为 500:1，体积空速为 $2.0h^{-1}$。

本实施例中，催化剂的微反评价结果见表 6。

表 6 催化剂的微反评价结果

催化剂对 4,6-DBT+Q 的脱除率		340°C	液收，%
加氢脱硫率/%	CAT-1	88.3	99.6
	CAT-2	95.4	99.5
	CAT-3	98.7	99.5
	CAT-4	99.1	99.4
	CAT-5	95.2	99.4
	CAT-0	83.2	99.5
	CAT-B1	92.3	99.4
	CAT-B2	89.3	99.3
加氢脱氮率/%	CAT-1	78	
	CAT-2	81	
	CAT-3	86	

	CAT-4	90
	CAT-5	89.4
	CAT-0	72
	CAT-B1	83.2
	CAT-B2	88

从以上表 6 中可以看出，采用本发明提供的所述含 B 酸的加氢催化剂载体制备的 Ni-W 催化剂活性评价结果表明，与对比例 4 提供的 W-Ni 催化剂 CAT-0 相比，本发明实施例提供的含 B 酸的 W-Ni 催化剂，即 CAT-1、CAT-2、CAT-3、CAT-4、CAT-5 的加氢脱硫及脱氮的活性高，可实现硫氮的同时脱除，且没有明显影响液体收率，说明加氢反应过程中并未发生明显的裂化反应。产生该有益效果的原因或机理为：4,6-DMDBT 具有较大的空间位阻，加氢活性中心难于接触硫原子导致直接加氢脱硫反应时反应速率及脱硫率偏低，该催化剂中 B 酸中心的存在促进了 4,6-DMDBT 的 4、6 位甲基转移而提高了直接脱硫和异构-直接脱硫反应路径，大大提高了脱硫效率和脱硫活性。

从以上表 5-表 6 中还可以看出，对比例 5 和对比例 6 采用含 B 酸的加氢催化剂载体（仅以含 B 酸的氧化铝材料制得）制备的两种催化剂，即 CAT-B1、CAT-B2 的脱硫脱氮活性较对比例 4 所提供的 W-Ni 催化剂 CAT-0 有明显提高，但因为改性过程对比表面和孔结构造成了一定程度的损失，导致 CAT-B1、CAT-B2 这两种催化剂的强度不够，并不适合批量生产和工业应用。

以上所述，仅为本发明的具体实施例，不能以其限定发明实施的范围，所以其等同组件的置换，或依本发明专利保护范围所作的等同变化与修饰，都应仍属于本专利涵盖的范畴。另外，本发明中的技术特征与技术特征之间、技术特征与技术发明之间、技术发明与技术发明之间均可以自由组合使用。

权利要求书

1. 一种含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述含 B 酸的加氢催化剂载体是以商用氧化铝载体和含 B 酸的氧化铝材料为原料制得的，其中，以所述原料的总重量为 100%计，其包括 50-95%的商用氧化铝载体和 5-50%的含 B 酸的氧化铝材料。

2. 根据权利要求 1 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，以所述含 B 酸的加氢催化剂载体的总重量为 100%计，其包括 60-75%的商用氧化铝载体和 25-40%的含 B 酸的氧化铝材料。

3. 根据权利要求 1 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述含 B 酸的氧化铝材料的 B/L 酸值为 0.3-2.5，比表面积为 200-300m^2/g，孔容为 0.55-0.90mL/g；

优选地，所述含 B 酸的氧化铝材料的 B/L 酸值为 0.8-1.6。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述含 B 酸的氧化铝材料采用溶胶凝胶法制得，包括：

先用酸溶液将拟薄水铝石配制成均匀的铝溶胶浆液，然后于搅拌条件下将室温下 NH_4BF_4 饱和溶液滴加到铝溶胶浆液中并形成凝胶，再对所述凝胶进行真空干燥后焙烧，得到所述含 B 酸的氧化铝材料。

5. 根据权利要求 4 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，于 70-80℃ 的温度条件下，用酸溶液将拟薄水铝石配制成均匀的铝溶胶浆液；

优选地，所述酸溶液包括无机酸溶液或有机酸溶液；

还优选地，所述拟薄水铝石的比表面积为 300-600m^2/g，孔容为 0.40-0.70mL/g；

还优选地，所述 NH_4BF_4 饱和溶液的滴加速度为 3-5mL/min；

还优选地，控制 F/Al 摩尔比为 0.06-0.18；

还优选地，所述焙烧的温度为 350-450℃，更优选为 400-450℃。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述商用氧化铝载体的比表面积为 380-600m^2/g，孔容为 0.40-0.60mL/g。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的比表面积为 220-450m^2/g，孔容为 0.45-0.70mL/g；

优选地，所述比表面积为 300-400m^2/g，孔容为 0.50-0.60mL/g。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的含 B 酸的加氢催化剂载体，其特征在于，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的 B/L 酸值在 0.01-0.8 之间，150℃ 红外酸量占总酸量的 60-70%，其中 B 酸量占红外酸量的 5-40%；250℃ 红外酸量占总酸量的 20-30%，其中 B 酸量占红外酸量的 4-40%；350℃ 红外酸量占总酸量的 5-15%，其中 B 酸量占红外酸量的 2-35%；

优选地，所述含 B 酸的加氢催化剂载体的 B/L 酸值在 0.3-0.59 之间，150ºC 红外酸量占总酸量的 63-68%，其中 B 酸量占红外酸量的 20-40%；250ºC 红外酸量占总酸量的 23-28%，其中 B 酸量占红外酸量的 20-40%；350ºC 红外酸量占总酸量的 8-12%，其中 B 酸量占红外酸量的 12-34%。

9. 权利要求 1-8 任一项所述含 B 酸的加氢催化剂载体的制备方法，其特征在于，包括：

按比例将商用氧化铝载体和含 B 酸的氧化铝材料混合，加入田菁粉后进行干混并使粉体混合均匀，得到干混样品；

将硝酸溶液加入干混样品中进行湿混，得到湿混样品；

对所述湿混样品进行成型，再对成型后的产品进行烘干、焙烧，得到所述含 B 酸的加氢催化剂载体。

10. 一种加氢精制催化剂，其特征在于，所述加氢精制催化剂的载体为权利要求 1-8 任一项所述含 B 酸的加氢催化剂载体。

11. 权利要求 10 所述的加氢精制催化剂在石油炼制领域中加氢精制过程的应用。

12. 根据权利要求 11 所述的应用，其特征在于，所述石油炼制领域中加氢精制过程包括汽柴油加氢精制。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/136126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/04(2006.01)i;C10G45/04(2006.01)i;C01F7/30(2022.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J21 C10G45 C01F7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; WPABSC; ENTXTC; WPABS; ENTXT; VEN; WEB OF SCIENCE; CNKI: B酸, 布朗斯特酸, 布朗斯台德酸, L酸, 路易斯酸, 氧化铝, 三氧化二铝, 加氢, 氢化, 加氢脱硫, 加氢异构化, 加氢精制, 氟硼酸铵, 氟硼酸?, bronsted, lewis, al2o3, NH4BF4, alumina, aluminum oxide, hydrogenation, hydrodesulfurization, hydroisomerization, hydrofinishing, ammonium fluoroborate, fluoroboric acid?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110404578 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 05 November 2019 (2019-11-05) description, paragraphs 6-41, and figures 1-4	1-12
A	CN 103212432 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.; CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (BEIJING)) 24 July 2013 (2013-07-24) entire document	1-12
A	CN 103896318 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 02 July 2014 (2014-07-02) entire document	1-12
A	CN 106669646 A (PETROCHINA CO., LTD.; CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 17 May 2017 (2017-05-17) entire document	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2023	**10 February 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1765492 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.; FUSHUN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS, SINOPEC) 03 May 2006 (2006-05-03) entire document	1-12
A	JP 2002239385 A (COSMO OIL CO., LTD.) 27 August 2002 (2002-08-27) entire document	1-12
A	RU 2692795 C1 (LAMBEROV ALEKSANDR ADOLFOVICH) 27 June 2019 (2019-06-27) entire document	1-12
A	US 2006011512 A1 (CONOCOPHILLIPS CO.) 19 January 2006 (2006-01-19) entire document	1-12
Y	冯锐 (FENG, Rui). "催化裂化中增强裂化和硫转移反应的研究 (Reinforcement of Cracking and Sulfur Transfer Reactions in the Catalytic Cracking Process)" *中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (Chinese Doctoral Dissertations Full-text Database, Engineering Science & Technology I),* 15 July 2017 (2017-07-15), sections 3.2.1 and 3.3.1-3.3.3	1-12
Y	FENG, Rui et al. "Preparation and Characterization of γ-Al2O3 with Rich Brønsted Acid Sites and Its Application in the Fluid Catalytic Cracking Process" *The Journal of Physical Chemistry C,* 06 March 2014 (2014-03-06), section 2, and tables 2-3	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/136126

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110404578	A	05 November 2019	WO	2020155721	A1	06 August 2020
				US	2021354118	A1	18 November 2021
				US	2021354119	A1	18 November 2021
				WO	2020155720	A1	06 August 2020
CN	103212432	A	24 July 2013	CN	103212432	B	14 January 2015
CN	103896318	A	02 July 2014		None		
CN	106669646	A	17 May 2017	CN	106669646	B	11 June 2019
CN	1765492	A	03 May 2006	CN	100360221	C	09 January 2008
JP	2002239385	A	27 August 2002	JP	4545328	B2	27 August 2002
RU	2692795	C1	27 June 2019		None		
US	2006011512	A1	19 January 2006	WO	2006010148	A2	26 January 2006
				WO	2006010148	A3	26 January 2006
				US	7323100	B2	19 January 2006

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/136126

A. 主题的分类

B01J21/04(2006.01)i;C10G45/04(2006.01)i;C01F7/30(2022.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：B01J21 C10G45 C01F7

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT；WPABSC；ENTXTC；WPABS；ENTXT；VEN；WEB OF SCIENCE；CNKI：B酸，布朗斯特酸，布朗斯台德酸， L酸，路易斯酸，氧化铝，三氧化二铝，加氢，氢化，加氢脱硫，加氢异构化，加氢精制，氟硼酸铵，氟硼酸?， bronsted，lewis，al2o3，NH4BF4，alumina，aluminum oxide，hydrogenation，hydrodesulfurization，hydroisomerization，hydrofinishing，ammonium fluoroborate，fluoroboric acid?

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 110404578 A (中国石油大学（北京）) 2019年11月5日 (2019-11-05) 说明书第6-41段及图1-4	1-12
A	CN 103212432 A (中国石油天然气集团公司 中国石油大学(北京)) 2013年7月24日 (2013-07-24) 全文	1-12
A	CN 103896318 A (中国石油大学（华东）) 2014年7月2日 (2014-07-02) 全文	1-12
A	CN 106669646 A (中国石油天然气股份有限公司 中国石油大学（华东）) 2017年5月17日 (2017-05-17) 全文	1-12
A	CN 1765492 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院) 2006年5月3日 (2006-05-03) 全文	1-12

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年1月19日	2023年2月10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孙丹

电话号码 (+86) 027-59371453

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2002239385 A (COSMO OIL CO LTD) 2002年8月27日 (2002-08-27) 全文	1-12
A	RU 2692795 C1 (LAMBEROV ALEKSANDR ADOLFOVICH) 2019年6月27日 (2019-06-27) 全文	1-12
A	US 2006011512 A1 (CONOCOPHILLIPS CO) 2006年1月19日 (2006-01-19) 全文	1-12
Y	冯锐. "催化裂化中增强裂化和硫转移反应的研究" 《中国博士学位论文全文数据库 工程科技Ⅰ辑》, 2017年7月15日 (2017-07-15), 第3.2.1、3.3.1-3.3.3节	1-12
Y	FENG Rui 等. "Preparation and Characterization of γ-Al2O3 with Rich Brønsted Acid Sites and Its Application in the Fluid Catalytic Cracking Process" 《The Journal of Physical Chemistry C》, 2014年3月6日 (2014-03-06), 第2节以及表2-3	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/136126

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110404578	A	2019年11月5日	WO	2020155721	A1	2020年8月6日
				US	2021354118	A1	2021年11月18日
				US	2021354119	A1	2021年11月18日
				WO	2020155720	A1	2020年8月6日
CN	103212432	A	2013年7月24日	CN	103212432	B	2015年1月14日
CN	103896318	A	2014年7月2日		无		
CN	106669646	A	2017年5月17日	CN	106669646	B	2019年6月11日
CN	1765492	A	2006年5月3日	CN	100360221	C	2008年1月9日
JP	2002239385	A	2002年8月27日	JP	4545328	B2	2002年8月27日
RU	2692795	C1	2019年6月27日		无		
US	2006011512	A1	2006年1月19日	WO	2006010148	A2	2006年1月26日
				WO	2006010148	A3	2006年1月26日
				US	7323100	B2	2006年1月19日