

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
C10G 45/04



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00123217.7

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1123627C

[22] 申请日 2000.11.8 [21] 申请号 00123217.7

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

[72] 发明人 袁胜华 张 皓 方维平 苏晓波  
傅泽民

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公  
司

代理人 李 微 洪恩山

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 重油加氢转化催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种加氢处理催化剂及其制备方法，特别是重、渣油加氢处理催化剂及其制备方法。本发明催化剂金属分散度高，比表面积大，用于重渣油加氢转化时，具有较高的加氢脱氮和加氢脱残炭活性。本发明催化剂的制备方法采用一种含钛氢氧化铝为原料，使用全混捏方法制备催化剂，该方法制备的催化剂成型容易，成本较现有方法明显降低。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种加氢转化催化剂，其特征在于以重量计含VIII族金属氧化物 4~10%，VIB族金属氧化物 15~30%，含 SiO<sub>2</sub> 2~10%，含二氧化钛 4~15%，余量为氧化铝，催化剂的孔容为 0.40~0.55cm<sup>3</sup>/g，比表面积为 220~300m<sup>2</sup>/g，活性金属分散度为： $I_{VIB}/I_{Al}$ （×100）为 12.0~24.0， $I_w/I_{Al}$ （×100）为 4.0~15.0。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于催化剂的 NH<sub>4</sub>-TPD 酸度为 0.80~1.20mmol/g，≥350℃红外酸酸度为 0.150~0.250 mmol/g。

3、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的VIB族金属为钼或钨，VIII金属为镍或钴。

4、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的VIB族金属为钼，VIII金属为镍。

5、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于催化剂中以重量计含VIII族金属氧化物 7~10%，VIB族金属氧化物 17~24%，含 SiO<sub>2</sub> 为 4~8%，含二氧化钛为 5~10%。

6、按照权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于活性金属分散度为： $I_{Mo}/I_{Al}$ （×100）为 15.0~22.0， $I_{Ni}/I_{Al}$ （×100）为 6.0~10.0。

7、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于 Si 和 Ti 的分散度为： $I_{Ti}/I_{Al}$ （×100）为 14.0~30.0， $I_{Si}/I_{Al}$ （×100）为 10.0~35.0。

8、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的 Si 和 Ti 的分散度为： $I_{Ti}/I_{Al}$  为（×100）16.0~25.0， $I_{Si}/I_{Al}$ （×100）为 14.0~25.0。

9、一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 含钛氢氧化铝与粉末状VIB族化合物和粉末状VIII族化合物混合均匀；

(2) 把(1)得到的混合物料先加入水溶液进行预混合, 然后再加入胶溶液混捏成可塑体, 将得到的可塑体挤条成型并干燥、焙烧, 即制得成型催化剂;

其中第(2)步中加水溶液的加入量为所需水量的 10~40%, 混合时间为 10~60 分钟, 乙酸的加入量为每 100g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加乙酸 4~15g, 混捏 0.5~3 小时, 干燥焙烧条件为: 在 100~150℃下干燥 2~6 小时, 在 450~700℃下焙烧 2~6 小时。

10、按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述的粉末状 VIII 金属化合物是碱式碳酸镍, 粉末状 VIII B 金属化合物是二氧化钼或钼酸铵。

11、按照权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述的含钛氢氧化铝的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 配制偏铝酸钠溶液、含钛化合物浆液;

(2) 在搅拌条件下, 将偏铝酸钠溶液、含钛化合物浆液与二氧化碳气体反应成胶, 原料溶液或浆液混合后通入二氧化碳气体成胶或其中的一种或两种在通入二氧化碳的同时连续加入成胶, 成胶完成后停止通入二氧化碳气体;

(3) 将第(2)步骤所得液-固混合物过滤, 滤饼洗涤, 干燥;

其中第(1)步中所述的含钛化合物浆液由偏钛酸或二氧化钛经加水磨成颗粒度小于  $65\ \mu\text{m}$  浆状物质, 然后加水稀释到  $5\sim 40\text{gTiO}_2/\text{l}$ , 其 pH 值调节至 7~11; 第(2)步中所述的成胶温度为 10~45℃, 所使用二氧化碳的浓度为 10~50v%, 成胶浆液 PH 值至 9~12 时停止通二氧化碳; 第(3)步中所述的干燥条件为: 在 80~180℃下干燥 2~12 小时。

12、按照权利要求 11 所述的方法, 其特征在于(1)步中所述偏铝酸钠溶液的浓度为  $5\sim 60\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{l}$ 。

13、按照权利要求 11 所述的方法, 其特征在于所述的含钛化合物浆液的颗

粒度小于  $25\ \mu\text{m}$ ，pH 值调节至 7~8。

14、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于用浓度为 0.2~10%的氨水来调节 pH 值。

15、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于含钛化合物浆液的加入量以最终含钛氢氧化铝为基准，使其中含二氧化钛为 6~25w%。

16、按照权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述的二氧化钛含量为 6~20w%。

17、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于（3）步中所述的滤饼洗涤为 1~5 次，至制备的氢氧化铝中含  $\text{Na}^+$ 以重量计 <0.05%。

18、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于在所述的成胶过程中加入含硅化合物的溶液，使  $\text{SiO}_2$  在含钛氢氧化铝产品中以重量计占 4~20%。

19、按照权利要求 18 所述的方法，其特征在于所述的含硅化合物溶液选自水玻璃及硅溶胶，其浓度为 5~40g $\text{SiO}_2$ /l。

## 重油加氢转化催化剂及其制备方法

本发明涉及一种加氢处理催化剂及其制备方法，特别是重、渣油加氢转化和重、渣油加氢脱氮（HDN）及脱残炭催化剂及其制备方法。

在渣油加氢处理过程中，由于渣油中含有大量的重金属如镍、钒，它们积累在催化剂上，使失活后的催化剂很难再生。并且由于渣油粘度高、其中含有大量的 S、N 等杂质，因而渣油加氢处理过程的空速很小，因此催化剂的用量要比其它炼油过程大大增加。故决定该过程技术经济可行性的很大因素在于如何降低催化剂的成本，使整个加氢处理过程的成本在技术经济上更有利。因此，在保证催化剂各项使用性能不下降的前提下，降低催化剂成本，是本领域中一项长期的研究课题。

催化剂成本包括两个方面，即原材料成本和生产成本。如果原材料变化不大，仅从制备工艺上看，全混捏法较浸渍法省却了担体焙烧、浸渍、浸渍湿剂干燥等步骤，因而前者更经济些，但由于活性金属组分不能充分发挥作用，往往造成催化剂的使用性能不佳。其主要的原因是，全混捏法制备的催化剂金属分散程度较浸渍法制备的催化剂低，全混捏过程中金属与载体易生成相互作用极强的非活性物质；为使催化剂达到一定的活性，其解决办法是加大活性金属的加入量，这就使得催化剂的成本大大提高。

一般地，烃类进料的加氢处理催化剂均以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  或含少量一种或多种其他元素如 Si、P、Ti、B、Mg、F 等的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体。在催化剂制备过程中，可在不同阶段向体系中引入上述元素，但引入上述元素的目的是基本一致的，即调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用。但在催化剂制备过程中加入某种或更多的助剂会使催化剂制备过程复杂，或造成催化剂成型困难等问题；在载体原料生产过程中就加入制备催化剂所需要的助剂，会使催化剂制备过程简单，同时会更有效地调变载体的酸性、微孔性质等理化性质进而

会更有效地调变催化剂的酸性和/或改善活性组分与载体间的相互作用，促使活性金属组分在载体表面上的均匀分散，同时还会抑制活性金属组分与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成非活性物相，还会减少在催化剂制备过程中的环境污染问题。向  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中引入钛的方法较多，所选含钛物种也多种多样，甚至可以直接向氧化铝中加入  $\text{TiO}_2$ ，然后依赖高温迁移以求得其在氧化铝表面的均匀分散。此类方法对多数催化剂的载体制备过程是可行的，因为过程中载体不含活性组分，即在钛与氧化铝相互作用时不存在竞争。US5089453 采用全混捏法制备渣油加氢催化剂，在其制备过程中使用大量的  $\text{TiCl}_4$  作改进剂，催化剂中含  $\text{TiO}_2$  量达到 4~6w%，由于  $\text{TiCl}_4$  水解过程易产生有害雾气，使得生产过程中要使用专用设备，生产工艺比较复杂，生产难度大，安全性低，成本较高。CN1070418A 采用全混捏法制备的催化剂，以钛、硼为改进剂，其初活性较好，但由于其酸性较强， $\text{NH}_4\text{-TPD}$  酸度达到 1.449mmol/g，积炭速度快，催化剂失活快、寿命短；由于它是采用氢氧化铝粉直接与各活性组分混合，进行混捏成型，经较高温度活化制备成催化剂，使得活性金属组分不能充分分散，同时一部分活性金属组分与氧化铝相互作用，生成钼酸铝及镍铝尖晶石等非活性相，为了抵消非活性相和金属分散不充分对催化剂活性的影响，只得增加活性金属在催化剂中的含量，这样使得催化剂成本增加，催化剂成型难度增大，用此专利方法不能制备小粒度异形（三叶草或四叶草等）条状催化剂，只能制备圆柱条形催化剂。CN1098433A 采用混—浸结合的生产工艺，这样可以部分解决活性金属的分散度问题，但是在混捏部分活性金属后仍要进浸渍、再干燥和活化等步骤，生产流程长，制备工艺复杂，致使催化剂制备成本高。

本发明的目的之一是提供一种活性金属在氧化铝表面上分散均匀、比表面积及孔容大、酸性质适宜的重、渣油加氢转化催化剂。本发明的目的之二是通过采用一种新型的含钛氢氧化铝为载体提供一种工艺简单、成本低廉、催化剂成型顺利、可制备异形催化剂的高性能的重、渣油加氢转化催化剂的制备方法。

本发明的渣油加氢转化催化剂，以重量计含Ⅷ族金属氧化物 4~10%，ⅥB族金属氧化物 15~30%，含  $\text{SiO}_2$  2~10%，含二氧化钛 4~15%，余量为氧化铝。

催化剂的孔容为  $0.40\sim 0.55\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为  $220\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。活性金属分散度为： $I_{\text{VIB}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $12.0\sim 24.0$ ， $I_{\text{VIII}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $4.0\sim 15.0$ 。

本发明的渣油加氢转化催化剂，以含钛氧化铝为载体，以VIB族和VIII族金属为活性组份， $\text{NH}_4\text{-TPD}$ 酸度介于  $0.80\sim 1.20\text{mmol/g}$ ，红外酸酸度 ( $\geq 350^\circ\text{C}$ ) 为  $0.150\sim 0.250\text{mmol/g}$  之间。上述的VIB族金属为钼或钨，最好为钼，所述的VIII族金属为镍或钴，最好为镍。催化剂中以重量计含VIII族金属氧化物优选为  $7\sim 10\%$ ，VIB族金属氧化物优选为  $17\sim 24\%$ ，含  $\text{SiO}_2$  优选为  $4\sim 8\%$ ，含二氧化钛优选为  $5\sim 10\%$ 。活性金属分散度优选为： $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $15.0\sim 22.0$ ， $I_{\text{Ni}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $6.0\sim 10.0$ ，助剂分散度为： $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $14.0\sim 30.0$ ， $I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $10\sim 35$ ，优选为  $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $16.0\sim 25.0$ ， $I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}}(\times 100)$  为  $14\sim 25$ 。

本发明催化剂的制备方法包括以下步骤：

- (1) 含钛氢氧化铝与粉末状VIB族化合物和粉末状VIII族化合物混合均匀；
- (2) 把(1)得到的混合物料先加入水溶液进行预混合，使其与氧化铝得以优先作用，其目的在于减少下一步加入胶溶酸对氧化铝孔结构的破坏；然后再加入胶溶酸溶液混捏成可塑体，将得到的可塑体挤条成型并干燥、焙烧，即制得成型催化剂。

本发明催化剂的一种具体制备方法为：称取含钛氢氧化铝粉末、粉末状VIII族金属化合物最好是碱式碳酸镍和粉末状VIB族金属化合物最好是三氧化钼或钨酸铵及助挤剂最好是田菁粉混合均匀，加入所需水量的  $10\sim 40\%$ 混合均匀，混合时间  $10\sim 60$  分钟；再加入乙酸或稀盐酸溶液，酸的加入量比用一般氢氧化铝减少  $30\sim 60\text{m}\%$ ，每  $100\text{g Al}_2\text{O}_3$  加乙酸  $4\sim 15\text{g}$ ，最好加乙酸  $6\sim 12\text{g}$ ，混捏  $0.5\sim 3$  小时，在挤条机上成型。所得的条形物在  $100\sim 150^\circ\text{C}$  下干燥  $2\sim 6$  小时， $450\sim 700^\circ\text{C}$  下焙烧  $2\sim 6$  小时，即制成催化剂成品。

本发明所用含钛氢氧化铝的制备方法，包括以下步骤：

- (1) 配制偏铝酸钠溶液、含钛化合物浆液；
- (2) 在搅拌条件下，将偏铝酸钠溶液、含钛化合物浆液与二氧化碳气体

反应成胶，原料溶液或浆液混合后通入二氧化碳气体成胶或其中的一种或两种在通入二氧化碳的同时连续加入成胶，成胶完成后停止通入二氧化碳气体；

(3) 将第(2)步骤所得液-固混合物过滤，滤饼洗涤，干燥。

上述偏铝酸钠溶液的浓度为  $5\sim 60\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{l}$ 。上述含钛化合物浆液由偏钛酸、二氧化钛等含钛化合物经加水磨成颗粒度小于  $65\ \mu\text{m}$  浆状物质，优选为颗粒度小于  $25\ \mu\text{m}$  的浆状物质，然后加水稀释到  $5\sim 40\text{gTiO}_2/\text{l}$ ，其 pH 值调节至  $7\sim 11$ ，优选为  $7\sim 8$ ，并且在搅拌条件下进行，其 pH 适宜用氨水来调节，氨水浓度最好为  $0.2\sim 10\%$ 。含钛化合物浆液的加入量以最终产品为基准，其中含二氧化钛为  $6\sim 25\text{w}\%$ ，优选为  $6\sim 20\text{w}\%$ 。成胶温度根据所需要的含钛氢氧化铝的孔性质控制在  $10\sim 45^\circ\text{C}$ ，二氧化碳的浓度控制在  $10\sim 50\text{v}\%$ (最好是  $20\sim 40\text{v}\%$ )。控制成胶浆液 pH 值为  $9\sim 12$  时停止通二氧化碳。可以老化也可以不老化，老化时间最多不超过 2.0 小时。浆液过滤后得到的滤饼用去离子水洗涤 1~5 次，直至制备的氢氧化铝中含  $\text{Na}^+$  以重量计  $< 0.05\%$  为止，然后在  $80\sim 180^\circ\text{C}$  下干燥 2~12 小时。

在成胶过程中可以根据需要加入含硅化合物的溶液，为了使氢氧化铝具有更好的酸性及热稳定性等理化性质可以加入一定量的含硅物质，使  $\text{SiO}_2$  在含钛氢氧化铝中以重量计占  $4\sim 20\%$ 。含硅化合物溶液通常选自水玻璃及硅溶胶，其浓度通常为  $5\sim 40\text{gSiO}_2/\text{l}$ 。

本发明的重、渣油加氢转化催化剂的优点为：催化剂具有良好的金属分散度和适宜的表面酸性质，同时具有大的孔容和比表面积等理化性质，从而具有良好的使用效果，用于渣油加氢处理时，具有较高的加氢脱杂质活性和加氢转化性能，特别是有较高的加氢脱氮和加氢脱残炭活性。

本发明催化剂制备方法的优点是：(1) 催化剂生产工艺简单，采用“全混捏”法，流程短，生产费用大幅度低。(2) 催化剂采用新型的价格低廉的含钛氢氧化铝为载体，具有良好的胶溶性，仅加少量的胶溶酸就可混捏制备成型，使催化剂具有大孔容和比表面积。(3) 在混捏过程中首先加入少量去离子水，使氧化铝预湿润，使其在下一步与酸溶液接触时，某些局部得到保护，从而减少酸对氧化铝微孔结构的破坏，最终保证催化剂具有较大的孔容积。

本发明催化剂可用于馏分油及渣油的加氢转化及加氢处理，尤其是与渣油加氢脱金属催化剂配合，用于重、渣油加氢脱硫、脱残炭(HDCR)和/或加氢脱氮(HDN)过程。

以下实施例进一步说明本发明。

#### 实施例 1

##### (1) 催化剂所用载体（含钛氢氧化铝粉）的制备

将浓度为  $30\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{l}$  的偏铝酸钠溶液置于成胶罐中，控制温度  $25^\circ\text{C}$ ，加入浓度为  $20\text{gSiO}_2/\text{l}$  的硅酸钠溶液，搅拌均匀，使载体含二氧化硅按重量计为 6.0%，通入浓度为 40v% 的二氧化碳气体，在不断搅拌状态下加入浆化的浓度为  $20\text{gTiO}_2/\text{l}$  偏钛酸浆液（pH 值为 8.0，颗粒度小于  $40\mu$ ），使载体含  $\text{TiO}_2$  按重量计为 10%，继续通入二氧化碳气体，直至浆液 pH 值为 10 时停止通二氧化碳气体，浆液在搅拌状态下老化 1.0hr，然后进行过滤，用去离子水洗涤，直至载体中含  $\text{Na}^+$  按重量计（0.05% 时为止），干燥（ $110^\circ\text{C}$ ）4 小时，再破碎至 180 目，即制得含  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  70w% 含钛氢氧化铝粉；

##### (2) 催化剂的制备

称取 1000g 中（1）含钛氢氧化铝粉，260g 粉末状三氧化钼（含  $\text{MoO}_3$  95.2w%）200.0g 粉末状碱式碳酸镍（含  $\text{NiO}$  56.3w%）和田菁粉 20.0g 混合均匀，在混合过程中以雾状喷入 150g 去离子水，预混 30 分钟，再加入 60gHAc 与 350g 去离子水的混合物，混捏 1.5 小时，在挤条机上挤成  $\Phi 0.85\text{mm}$  的条形物或长轴为 1.5mm，短轴为 1.2mm 的四叶草条形物，此条形物在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时，在  $610^\circ\text{C}$  下焙烧 4 小时，即制得本发明产品。

#### 实施例 2

##### (1) 催化剂所用载体（含钛氢氧化铝粉）的制备

与实施例 1（1）相比较，将偏铝酸钠溶液、硅酸钠溶液和偏钛酸浆液混合均匀，将偏铝酸钠溶液浓度提高到  $50\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{l}$ ，使载体含二氧化硅按重量计为 10.0%，降低成胶时的温度至  $20^\circ\text{C}$ ，通入浓度为 25v% 的二氧化碳气体，直至浆液 pH 值为 12 时停止通二氧化碳气体，成胶后不需老化，其他物料用量和操作条件与实施例 1 相同，即制得含钛氢氧化铝粉；

## (2) 催化剂的制备

与实施例 1 (2) 方法相比, 在预混阶段加入水 200g, 预混 50min, 焙温度为 640℃, 焙烧时间为 3 小时, 其它与实施例 1 (2) 相同, 即成本例。

### 实施例 3

#### (1) 催化剂所用载体 (含钛氢氧化铝粉) 的制备

与实施例 1 相比较, 将偏铝酸钠溶液和偏钛酸浆液混合均匀, 将偏铝酸钠溶液浓度提高到 35gAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l, 升高成胶时的温度至 30℃, 通入浓度为 50v% 的二氧化碳气体, 同时通入浓度为 40 gSiO<sub>2</sub>/l 的硅酸钠溶液, 使载体含二氧化硅按重量计为 8.0%, 其他物料用量和操作条件与实施例 1 相同, 即制得含钛氢氧化铝粉;

#### (2) 催化剂的制备

与实施例 1 (2) 方法相比, 在预混阶段加入水 100g, 预混 20min, 焙温度为 540℃, 焙烧时间为 4 小时, 其它与实施例 1 (2) 相同, 即成本例。

### 实施例 4

#### (1) 催化剂所用载体 (含钛氢氧化铝粉) 的制备

与实施例 1 相比较, 使载体含二氧化硅按重量计为 4.0%, 使载体含 TiO<sub>2</sub> 按重量计为 15.0%, 其他物料用量和操作条件与实施例 1 相同, 即制得含钛氢氧化铝粉;

#### (2) 催化剂的制备

与实施例 1 (2) 方法相比, 在预混阶段加入水 50g, 预混 40min, 焙温度为 580℃, 焙烧时间为 3 小时, 其它与实施例 1 (2) 相同, 即成本例。

### 比较例 1 (按 CN1070418A 方法制备)

称取氢氧化铝干胶 (含干基 65%), 与三氯化钛溶液 (含 TiCl<sub>3</sub>17%) 45g 混合。量取 200ml 蒸馏水, 加入 6gNH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 和 7gH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 搅拌溶解, 把此溶液加到含 Ti-Al 混合物中, 混合均匀。再加入 40g1:1 硝酸溶液, 混合均匀。再加入 100gMoO<sub>3</sub> 和 36g 碱式碳酸镍 (含 NiO56.3%) 混捏成均匀的可塑体。在挤条机上挤成 Φ=0.85mm 的圆柱形条。然后在 100℃ 下干燥 4 小时, 在 550℃ 下焙

烧3小时。

### 实施例5

本例为以上各例催化剂的理化性质和活性评价结果。

各例催化剂的理化性质见表1。评价用原料油性质见表2。评价结果见表3。

评价催化剂时，氢气和原料油混合后自上而下通过催化剂床层，先经过第一反应器加氢脱硫（HDS）催化剂，再经过第二反应器中以上各例催化剂，采取一次通过方式，HDS 催化剂为同批次工业产品。评价各例催化剂采用的工艺条件均相同，分别为：反应压力（氢分压），14.6MPa；反应温度，390℃；总液时空速，0.40h<sup>-1</sup>；氢油比（v），1000。反应器体积为：φ25mm×2000mm。催化剂装填量分别为：HDS 催化剂，180cm<sup>3</sup>；以上各例催化剂，270cm<sup>3</sup>。评价结果见表3。上述加氢脱硫催化剂是齐鲁石化公司第一化肥厂生产的牌号为ZTS-01的加氢脱硫催化剂。由表1可以看出，各实施例的孔容比表面积均较大，金属分散好，酸性质适宜，保证了催化剂具有良好的使用性能。由表3评价结果进一步说明了各实施例具有良好的活性。

本发明中金属分散度的测定方法为X射线光电子能谱法。Mo 电子结合能为233.6 eV，Ni 电子结合能为856.6 eV，Ti 电子结合能为158.7eV，Si 电子结合能为102.8 eV。分散度数值越大，说明金属或助剂在氧化铝中的分散越均匀。从表1中数据可以看出，本发明催化剂的金属及助剂分散比现有催化剂更均匀。上述红外酸为红外光谱测定催化剂表面酸性法得到的≥350℃红外酸数据。

表1 各催化剂的理化性质

理化性质	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1
颗粒形状	四叶/圆柱	四叶/圆柱	四叶/圆柱	四叶/圆柱	圆柱
孔容积/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	0.445	0.505	0.404	0.426	0.391
比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	225	230	252	245	195
红外酸/mmol·g <sup>-1</sup> (≥350℃)	0.203	0.242	0.228	0.187	0.267
NH <sub>4</sub> -TPD/mmol·g <sup>-1</sup>	0.97	1.15	1.02	0.89	1.50
金属分散×100					
I <sub>Mo</sub> /I <sub>Al</sub>	20.5	16.4	19.3	17.3	11.2
I <sub>Ni</sub> /I <sub>Al</sub>	8.8	8.2	7.5	7.7	5.5
I <sub>Ti</sub> /I <sub>Al</sub>	18.6	20.7	19.2	27.6	10.2
I <sub>Si</sub> /I <sub>Al</sub>	23.5	14.6	16.4	18.3	8.1
MoO <sub>3</sub> /w%	22.5	23.6	22.0	23.9	24.7
NiO/w%	9.21	8.73	8.60	8.50	9.45
TiO <sub>2</sub> /w%	6.7	6.9	6.6	9.6	1.7
SiO <sub>2</sub> /w%	4.05	7.02	5.51	2.50	4.54

表2 原料油性质

性质	沙中常渣
密度(20℃), g/cm <sup>3</sup>	0.98
S, w%	4.12
N, w%	0.26
CCR, w%	14.5

表3 评价结果

催化剂	HDS%	HDCR%	HDN%
实施例1	86.0	67.2	72.2
实施例2	85.2	66.7	72.0
实施例3	84.2	66.3	70.6
实施例4	86.6	64.8	69.3
比较例1	80.2	66.5	70.7