(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109772400 B
(45)授权公告日 2022.06.07

(21)申请号 201711119063.9
(22)申请日 2017.11.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109772400 A
(43)申请公布日 2019.05.21
(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院
(72)发明人 唐兆吉 杨占林 王仲义 姜虹 温德荣 王平 张哲
(51)Int.Cl.
B01J 27/24(2006.01)
C10G 45/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 106946807 A,2017.07.14
孙万堂.助剂改性钴钼加氢脱硫催化剂制备过程研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2016,(第08期),第7-13、32、59、63、73、75-76页.

审查员 马芳

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用,包括:(1)制备或选取氧化铝载体;(2)对步骤(1)制备或选取的氧化铝载体浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物;(3)对步骤(2)浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的氧化铝载体进行低温干燥处理;(4)步骤(3)低温干燥处理后的氧化铝载体浸渍活性组分溶液或者活性金属和助剂,浸渍后进行高温热处理制得加氢处理催化剂。该方法制得的催化剂不仅金属组分分散度及其硫化度高、易于充分硫化,产生的活性位多,有利于催化剂活性的提高,而且制备方法简单,生产成本低。

CN 109772400 B

1.一种加氢处理催化剂的制备方法，其特征在于：包括：

(1)制备或选取氧化铝载体；

(2)对步骤(1)制备或选取的氧化铝载体浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物；

(3)对步骤(2)浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的氧化铝载体进行低温干燥处理，干燥后载体的干基控制在70%~90%；

(4)步骤(3)低温干燥处理后的氧化铝载体浸渍活性组分溶液或者活性金属和助剂，浸渍后进行高温热处理制得加氢处理催化剂；

步骤(2)浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的含量以其为氧化铝载体质量的0.5%～5%；

步骤(2)所述的同时含有氮原子、硫原子的有机化合物为3-巯基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巯基-1 3 4-噻二唑中的一种或几种；

步骤(3)低温干燥温度为60℃～150℃，干燥时间为2~6小时；

步骤(4)浸渍后高温热处理条件如下：处理温度为180℃~500℃，高温热处理后载体中的碳含量为0.1%~3%。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(1)所述的氧化铝载体采用市售商品或者按照常规方法制备。

3.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述干燥采用真空干燥、常规干燥或微波干燥。

4.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)活性组分为第Ⅷ族金属和/或第VIB族金属，第Ⅷ族金属为Ni和/或Co，第VIB族金属为W和/或Mo。

5.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)中热处理时间为1~10小时。

6.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(4)中热处理过程在氧气和氨气的混合气氛下进行处理，混合气中氧气的体积浓度控制为10ppm~90ppm。

7.一种采用权利要求1至6任一方法制备的加氢处理催化剂，其特征在于：所述的加氢处理催化剂以氧化铝为载体，以第Ⅷ族和第VIB族金属为活性金属组分，第Ⅷ族金属为Co和/或Ni，第VIB族金属为W和/或Mo，以催化剂的重量为基准，第Ⅷ族金属以氧化物计的含量为1 wt %~15 wt %，第VIB族金属以氧化物计的含量为10 wt %~30 wt %。

8.权利要求7所述催化剂在加氢处理中的应用，其特征在于：工艺条件为 ：反应温度为300~380℃，反应压力4~8MPa，氢油比为600:1~1200:1。

一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用，特别是适合于重质馏分油加氢脱氮、脱硫过程的加氢处理催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 加氢处理过程中，原油中的氮、硫、氧和金属等杂质的含量不断增加，原油重质化程度不断加深，已成为事实摆在人们面前，这些杂质的存在不仅使后续处理过程中催化剂中毒，而且还会排放出大量的硫氧化物和氮氧化物等有害气体，危及到人类的健康和环境的保护，是当前形成雾霾天气的主要原因之一，使用活性高、成本低、稳定性好的催化剂不仅能使工艺条件缓和，还能降低氢耗，达到节能降耗的作用。

[0003] 加氢处理过程就是用含有周期表中第Ⅷ族及第VIB族的金属氧化物负载到耐熔无机多孔材料中，一般采用氧化铝、氧化硅、二氧化钛、碳化硅、氧化硼、氧化锆以及它们组合在一起的复合型载体。通过浸渍工艺过程，制备出催化剂前体，再经过若干步的干燥和焙烧工序制备出成品催化剂。成品催化剂在使用前进行预硫化，即在含有硫化氢、含硫有机化合物或者是单质硫存在的情况下，使氧化态催化剂转化成硫化态催化剂。

[0004] 加氢预处理的目的是脱除原料油中的氮、硫、氧等杂质，使中间馏分油的品质和数量都有所增加。例如，加氢裂化和加氢重整反应都需要对原料油进行加氢预处理，除去原料油中的杂质，防止其使催化剂中毒。所以，加氢处理过程是炼油工艺中不可缺少且十分重要的步骤之一。在本技术领域已知的是，不经过焙烧催化剂的活性组分分散性高，活性金属与载体之间仅存在较弱的范德华作用力，因此可有效提高催化剂反应活性。高活性、高稳定性、低成本、制备过程中无污染的催化剂的研制一直是本领域所要突破的瓶颈，工业上采用上述特点的催化剂不仅可以多产目标产品，而且还能使反应在较缓和的条件下进行，运转周期延长，降低生产成本。

[0005] 本领域在提高加氢催化剂活性方面，做了大量工作，很多文献有所报道，并取得了累累硕果，为以后的研发奠定了基础。例如：美国专利US 5338717描述了一种加氢催化剂的制备方法，该催化剂是使用含杂多酸的金属浸渍液进行浸渍，载体为耐熔多孔性氧化物材料，成品催化剂无需焙烧过程。但是，缺点是在硫化前在真空条件下干燥，实施工业化较难。

[0006] CN 85103891描述了加氢转化催化剂的制备方法。该方法是在浸渍液中分别加入含磷物质和可溶性胺化合物，两种溶液混合到一起进行浸渍，并且浸渍过程中需调节浸渍液的pH值及浸渍溶液的温度。该方法制备催化剂工艺条件复杂，氢氧化铵在溶解过程中有氨气放出，对环境有害，脱氮效果不明显，不易工业化生产。

[0007] 中国专利CN 101590416A描述了钼镍加氢催化剂的制备方法，该方法是采用混捏~浸渍两个步骤进行制备催化剂，首先在硝酸存在的条件下，将氧化钼、含钛化合物、含磷化合物和氧化铝经混捏，挤条成型，干燥、焙烧得到含钛、磷、钼的氧化铝成型物，再浸渍含镍的磷酸溶液，经过干燥、焙烧后得到钼镍加氢催化剂。中国专利CN 1052501A 公开了加氢催化剂的制备方法。该方法为了提高催化剂的活性，在含有Co-W-Mo三金属的浸渍液中加入助

剂P、F、B，采用分段浸渍法浸渍，经过干燥、焙烧后得到成品催化剂。上述方法在浸渍负载活性金属后均经过高温焙烧，活性金属组分与载体的作用力较强，影响催化剂的硫化效果，而且还会使部分活性金属组分发生聚集，影响活性金属的分散度，进而影响催化剂的活性。

[0008] 日本专利JP 04~166231描述了一种加氢催化剂制备方法。该方法是采用分步浸渍，载体先与含磷的活性金属组分溶液浸渍后，在室温~200℃下进行干燥，干燥后浸渍载体与多羟基化合物溶液接触，在经过低于200℃干燥，得到成品催化剂。美国专利US 6281333公开了一种加氢处理催化剂的制备方法。载体负载含有机挥发成分的活性金属浸渍液，不经过焙烧得催化剂。上述催化剂制备过程中，浸渍液中加入有机助剂，使浸渍液的粘度增大，不利于活性金属在载体表面的分散，而且浸渍后的催化剂颗粒容易黏在一起，存在抱团现象，干燥后的催化剂表面存在金属沉析现象，影响了活性组分在载体表面的高度分散，对催化剂的活性产生不良影响。中国专利CN99113281.5公开了一种馏分油加氢精制催化剂及其制备方法。该催化剂以氧化铝或含硅氧化铝为载体，以W、Mo、Ni三金属为活性组分，添加磷酸作为助剂。通过采用分段浸渍方法，使催化剂上的金属分布更加均匀，催化剂的加氢脱氮活性得到大幅度提高。中国专利CN200910012488.9提供了一种加氢处理催化剂的制备方法，该方法采用常规方法制备的浸渍液来进行加氢处理催化剂的制备。浸渍液酸性强，对催化剂的比表面积和孔容造成严重的破坏性的影响，并且该催化剂经高温焙烧后，活性组分在载体表面容易发生聚集，影响了反应活性。中国专利CN1552794A公开了一种加氢催化剂使用浸渍液及其制备方法。该方法将活性组分先用去离子水溶解，之后加入有机羧酸类物质与主金属形成稳定络合物，该浸渍液具有稳定性好、粘度低的特点，但在常规的焙烧条件下，有机羧酸部分结焦在催化剂表面上，从而降低活性金属中心的数目。中国专利CN101089132A公开了一种W-Mo-Ni-Co四种活性组分的加氢脱硫催化剂，该方法采用了特定比例的W-Mo-Ni-Co-P活性组分，通过饱和共浸技术浸渍到氧化铝载体上，但是活性组分的负载量受到限制，没法提供更多的活性金属总量；在浸渍过程中，磷与载体表面基团的作用会减弱活性组分在载体上的吸附，使金属组分容易发生团聚，降低催化剂中活性组分的分散度，削弱了催化剂活性。美国专利US4,317,746描述了载体经过预浸和蒸汽部分预浸后，再浸活性组分，这样可以适当改善活性组分在载体表面上的分布，从而可提高催化剂活性。欧洲专利EP0870003B2介绍了一种制备加氢催化剂的方法，包括：用包含第VIB族和第VIII族金属的化合物以及有机醇和/或糖的溶液浸渍载体，在200℃或更低的温度下进行干燥，得到成品催化剂。

发明内容

[0009] 针对现有技术中存在的不足，本发明提供了一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用。该方法制得的催化剂不仅金属组分分散度及其硫化度高、易于充分硫化，产生的活性位多，有利于催化剂活性的提高，而且制备方法简单，生产成本低。

[0010] 本发明加氢处理催化剂的制备方法，包括：

[0011] (1)制备或选取氧化铝载体；

[0012] (2)对步骤(1)制备或选取的氧化铝载体浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物；

[0013] (3)对步骤(2)浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的氧化铝载体进行低温

干燥处理；

[0014] (4)步骤(3)低温干燥处理后的氧化铝载体浸渍活性组分溶液或者活性金属和助剂，浸渍后进行高温热处理制得加氢处理催化剂。

[0015] 本发明方法中，步骤(1)所述的氧化铝载体可以采用市售商品或者按照常规方法制备。所述常规方法制备过程如下：将氧化铝干胶粉经过混捏、成型，再经干燥和焙烧制成催化剂载体。在混捏过程中根据需要可以加入助挤剂、粘结剂、胶溶剂等常规成型助剂。所述的氧化铝载体中可以含有助剂组分。所述的干燥条件如下：干燥温度为50℃~300℃，优选100℃~150℃，干燥时间0.5h~22h，优选8h~15h。干燥氛围可以是空气气氛、真空气氛、水蒸气气氛、惰性气体气氛等，优选空气气氛下干燥。所述的焙烧条件如下：焙烧温度为350℃~650℃，优选450℃~550℃，焙烧时间0.5h~22h，优选8h~15h，最优选6~10h。成型方法主要有压片、模板、粉末滚球、挤条、油柱成型等，载体的形状可以是球形、片形 、条形(三叶草或者四叶草异形条)等。载体的形状可根据具体需要选择，最好为条形，载体尺寸按要求可选择不同。

[0016] 本发明方法中，步骤(2)所述的同时含有氮原子、硫原子的有机化合物为3-巯基-1,2,4-三氮唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巯基-1 3 4-噻二唑、三聚硫氰酸，2,4,6-三巯基均三嗪三铵盐、2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐、2,4,6-三巯基均三嗪一铵盐的一种或几种的组合。

[0017] 本发明方法中，步骤(2)浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的含量以其为氧化铝载体质量的0.5%～5%，优选为1%～3%计。

[0018] 本发明方法中，步骤(3)低温干燥温度为60℃～150℃，优选100℃～120℃，干燥时间为0.5-10小时，优选2-6小时。所述干燥可以是真空干燥、常规干燥或微波干燥。优选干燥后载体的干基控制在70%-90%，优选85%-90%，保持适当的干基含量有利于提高有机物同氧化铝载体活性基团之间的相互作用，进一步降低活性金属的聚集。低温干燥过程有利于后续高温热处理过程中同时含有氮原子、硫原子的有机化合物的差别炭化。

[0019] 本发明方法中，步骤(4)活性组分包括第Ⅷ族金属和/或第ⅥB族金属，第Ⅷ族金属为Ni和/或Co，第ⅥB族金属为W和/或Mo。浸渍液中提供活性金属的化合物，钨主要来自偏钨酸铵、四硫代钨酸铵中的一种或两种，钼主要来自氧化钼、钼酸铵、四硫代钼酸铵、仲钼酸铵中的一种或几种，镍主要来自于硝酸镍、碱式碳酸镍、草酸镍、氯化镍、乙酸镍的一种或几种，钴主要来自于硝酸钴、草酸钴、碱式碳酸钴、氯酸钴的一种或几种。所述的助剂选自磷、钛、硅、锌、铜、锆、硼、氟、镧、铈、钒中的一种或多种，

[0020] 本发明方法，步骤(4)采用的浸渍方式可以是饱和浸渍、过饱和浸渍或者是真空浸渍，优选饱和浸渍。含有活性金属的浸渍液，可以一步浸渍到载体上，也可分步浸渍到载体上，分步浸渍时，每次浸渍后，需要进行干燥，然后再进行下一步的浸渍。

[0021] 本发明方法，步骤(4)浸渍后高温热处理条件如下：处理温度为180℃~500℃，优选200℃~400℃，热处理时间为1~10小时，优选为2~6小时，优选高温热处理后载体中的碳含量为0.1%-3%，优选0.3 %-2%。控制适当的高温处理条件使同时含有氮原子、硫原子的有机化合物部分炭化是处理后载体中具有适当的碳含量及同时含有氮原子、硫原子的有机化合物，可以使大大延迟Ni的硫化，使活性组分Mo得到充分硫化，显著提高催化剂的硫化度，产生更多的活性位，改善了催化剂反应活性。

[0022] 本发明方法，步骤(4)中热处理过程优选在氧气和氨气的混合气氛下进行处理，混合气中氧气的体积浓度控制为10ppm-90ppm，优选 50ppm-80ppm。采用上述气氛有利于均匀的炭化。

[0023] 一种采用上述方法制备的加氢处理催化剂，所述的加氢处理催化剂是以氧化铝为载体，以第Ⅷ族和第VIB族金属为活性金属组分，第Ⅷ族金属为Co和/或Ni，第VIB族金属为W和/或Mo，以催化剂的重量为基准，第Ⅷ族金属以氧化物计的含量为1 wt %~15 wt %，优选4wt %~10 wt %，第VIB族金属以氧化物计的含量为10 wt %~30 wt %。优选15wt %~25 wt %，助剂在催化剂中的重量含量为0.01%~10%，优选0.01%~2%。

[0024] 上述方法制备的加氢处理催化剂的应用，工艺条件为 ：反应温度为300-380℃，优选320-360℃，反应压力4-8MPa，优选5-7 MPa，氢油比为600:1-1200:1 ，优选800:1-1000:1。

[0025] 与现有技术相比，本发明一种加氢处理催化剂及其制备方法和应用具有如下优点：

[0026] 浸渍同时含有氮原子、硫原子的有机化合物溶液，该有机物的硫、氮官能团能够充分占据载体氧化铝表面的配位不饱和中心，有效阻止了金属与载体间的强相互作用，催化剂活性中心生成的数量增加。同时，浸渍后，催化剂表面的中强酸酸量增加，有利于提高了催化剂的本征活性，热处理后的催化剂表面上存在一定含量的碳，催化剂上的碳分布在活性组分之间，起到隔离分子的作用，能够有效预防活性组分的聚集，使活性组分能够很好地分散在氧化铝表面，形成更多的活性位。使用本专利方法保证了催化剂硫化度和分散性一定程度的匹配的同时，显著提高催化剂的硫化度，催化剂的活性有了极大程度的改善。

具体实施方式

[0027] 下面通过实施例及比较例进一步说明本发明方法的作用及效果，但以下实施例不构成对本发明方法的限制。本发明中%如无特殊说明均为质量百分数。

[0028] 本发明的实施例是在采用50ml小型加氢反应装置中进行活性评价试验，所用原料为常三线柴油，性质见表1。催化剂在使用前要进行预硫化，硫化油为直馏煤油，其中加入5wt%的DMDS(二甲基二硫)，预硫化后直接引入原料油进行试验反应。预硫化及试验条件见表2。

[0029] 表1 原料油性质

[0030]

原料油名称	常三线柴油
硫含量，wt%	7500
氮含量，μg/g	480

[0031] 表2 预硫化和试验条件

[0032]

	预硫化条件	试验条件
压力，MPa	5.5	5.5
温度，℃	320	340
LHSV，h^{-1}	1.0	1.0
氢油体积比	1000:1	1000:1

[0033] 实施例1

[0034] 采用拟薄水铝石干胶粉制备催化剂前体，称取氧化铝干胶粉300克，加入田菁粉和柠檬酸各4克，甲基纤维素2克，混匀后加入酸性溶液，酸性溶液中硝酸的浓度为2wt%，其余为蒸馏水。碾压15~25分钟，用直径为1.5mm的四叶草孔板进行挤条，经120℃干燥12小时，550℃焙烧3小时，得到催化剂载体，即Z-1，其性质如下：孔容为0.80ml/g，比表面积为350m^2/g。

[0035] 实施例2

[0036] 称取适量的载体Z-1，用含有3-巯基-1,2,4-三氮唑浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有3-巯基-1,2,4-三氮唑的含量为载体质量的1%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有Mo、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为88.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.3g/100ml，浸渍后的样品室温陈化10小时，在200℃空气气氛下热处理3小时得到催化剂C-1，催化剂中碳含量为2.5%。

[0037] 实施例3

[0038] 称取适量的载体Z-1，用含有3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有3-氨基-5-巯基-1,2,4-三氮唑的含量为载体质量的2%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有Mo、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.5g/100ml，浸渍后的样品室温陈化10小时，在300℃空气气氛下热处理3小时得到催化剂C-2，催化剂中碳含量为 0.75%。

[0039] 实施例4

[0040] 称取适量的载体Z-1，用含有2,5-二巯基-1 3 4-噻二唑的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2,5-二巯基-1 3 4-噻二唑的含量为载体质量的2%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃空气气氛下热处理4小时得到催化剂C-3，催化剂中碳含量为 0.58%。

[0041] 实施例5

[0042] 称取适量的催化剂载体Z-1，用含有三聚硫氰酸的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有三聚硫氰酸的含量为载体质量的3%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有Mo、Co、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，CoO含量为13.5 g/100ml，P的含量为2.2g/100ml，浸渍后的样品室温陈化8小时，在400℃空气气氛下热处理3小时得到催化剂C-4，催化剂中碳含量为 0.15%。

[0043] 实施例6

[0044] 称取适量的催化剂载体Z-1，用含有2,4,6-三巯基均三嗪三铵盐的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2,4,6-三巯基均三嗪三铵的含量为载体质量的3%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有Mo、Co、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，CoO含量为13.5 g/100ml，P的含量为2.2g/100ml，浸渍后的样品室温陈化8小时，在400℃氧气和氨气的混合气氛下热处理3小时得到催化剂C-5，催化剂中碳含量为0.18%。

[0045] 实施例7

[0046] 称取适量的载体Z-1，用含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐的含量为载体质量的2.5%，浸渍后的载体

经120℃干燥3小时后，再浸渍含有Mo、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.5g/100ml，浸渍后的样品室温陈化10小时，在300℃氧气和氨气混合气氛下热处理3小时得到催化剂C-6，催化剂中碳含量为 0.8%。

[0047] 实施例8

[0048] 称取适量的载体Z-1，用含有2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑的含量为载体质量的1.8%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃空气气氛下热处理4小时得到催化剂C-7，催化剂中碳含量为 0.5%。

[0049] 实施例9

[0050] 称取适量的载体Z-1，用含有2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑和2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑的含量为载体质量的1.2%，含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐的含量为载体质量的1.2%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃氧气和氨气的混合气氛下热处理4小时得到催化剂C-8，催化剂中碳含量为0.65%。

[0051] 实施例10

[0052] 称取适量的载体Z-1，用含有三聚硫氰酸和3-巯基-1,2,4-三氮唑的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有三聚硫氰酸的含量为载体质量的1.2%，含有3-巯基-1,2,4-三氮唑的含量为载体质量的1.2%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃空气气氛下热处理4小时得到催化剂C-9，催化剂中碳含量为 0.8%。

[0053] 比较例1

[0054] 称取适量的载体Z-1，用含有二甲基亚砜的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有二甲基亚砜的含量为载体质量的1.5%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃氧气和氨气的混合气氛下热处理4小时得到催化剂C-10，催化剂中碳含量为 0.50%。

[0055] 比较例2

[0056] 称取适量的载体Z-1，用含有乙二胺的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有乙二胺的含量为载体质量的1.5%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃氧气和氨气的混合气氛下热处理4小时得到催化剂C-11，催化剂中碳含量为 0.45%。

[0057] 比较例3

[0058] 称取适量的载体Z-1，用含有乙二胺和二甲基亚砜的浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有乙二胺的含量为载体质量的0.75%，浸渍液中含有二甲基亚砜的含量为载

体质量的0.75%，浸渍后的载体经120℃干燥3小时后，再浸渍含有W、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为85.5g/100ml，NiO含量为26.02 g/100ml，P的含量为2.8g/100ml，浸渍后的样品室温陈化6小时，在350℃氧气和氨气的混合气氛下热处理4小时得到催化剂C-12，催化剂中碳含量为 0.45%。

[0059] 比较例4

[0060] 称取适量的载体Z-1，用含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐的含量为载体质量的2.5%，浸渍后的载体经室温晾干后，再浸渍含有Mo、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.5g/100ml，浸渍后的样品室温陈化10小时，在300℃氧气和氨气混合气氛下热处理3小时得到催化剂C-13，催化剂中碳含量为 0.6%。

[0061] 比较例5

[0062] 称取适量的载体Z-1，用含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐浸渍液对载体Z-1进行预浸渍，浸渍液中含有2,4,6-三巯基均三嗪二铵盐的含量为载体质量的2.5%，浸渍后的载体经室温晾干后，再浸渍含有Mo、Ni、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.5g/100ml，浸渍后的样品室温陈化10小时，在150℃氧气和氨气混合气氛下热处理3小时得到催化剂C-14，催化剂中碳含量为 1.2%。

[0063] 对比例7

[0064] 称取适量的载体Z-1，用含有Mo、Ni、P的浸渍液对载体Z-1进行等体积浸渍，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，NiO含量为15 g/100ml，P的含量为2.5g/100ml，浸渍后室温陈化10小时，在115℃下空气气氛干燥3小时，在480℃时焙烧3小时后，得到催化剂C-15。

[0065] 对比例8

[0066] 称取适量的载体Z-1，用含有W、Ni、三乙醇胺的浸渍液，浸渍液的组成为WO_3的含量为22g/100ml，NiO含量为3 g/100ml，三乙醇胺的量为2.1g/100ml，三乙醇胺的用量与最终催化剂中Ni含量的摩尔比为0.5:1。采用等体积浸渍法，室温陈化10小时，在120℃下空气气氛干燥3小时后，得到催化剂C-16。

[0067] 对比例9

[0068] 称取适量的催化剂载体Z-1，用含有Mo、Co、P的浸渍液，浸渍液的组成为MoO_3的含量为89.5g/100ml，CoO含量为13.5 g/100ml，P的含量为2.2g/100ml。浸渍后的样品室温陈化10小时，在120℃下空气气氛干燥3小时后，480℃焙烧3小时。再将焙烧后的催化剂浸渍含有酒石酸的水溶液，酒石酸的用量为载体质量的1%，之后将浸渍后的样品120℃干燥3小时，400℃焙烧3小时得到催化剂C-17

[0069] 表3催化剂的初活性评价结果

[0070]

催化剂编号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
相对脱氮活性，%	150	147	144	155	153	162	157	153	164
相对脱硫活性，%	145	150	142	147	151	162	154	147	157

[0071] 表4催化剂的初活性评价结果

[0072]

催化剂编号	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17
相对脱氮活性，%	118	122	145	125	137	100	110	126

相对脱硫活性,%	108	112	138	110	122	99	108	120

[0073] C-1~C-17催化剂的初期活性评价结果见表3、表4。由表3、表4中数据可见,采用本发明方法制备的催化剂的活性明显高于对比例方法制备的催化剂。

[0074] 表5 催化剂1200h活性评价结果

[0075]

催化剂编号	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
相对脱氮活性,%	147	143	142	155	150	159	155	155	154
相对脱硫活性,%	143	145	140	145	145	157	150	148	145

[0076] 表6 催化剂1200h活性评价结果

[0077]

催化剂编号	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17
相对脱氮活性,%	117	121	143	128	136	100	122	127
相对脱硫活性,%	107	109	131	118	116	98	97	115

[0078] C-1~C-17催化剂1200h活性评价结果见表5、表6,由表5、表6中数据可以看出,本发明方法制备的催化剂稳定性好,有利于长周期运转。