



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I611836 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：102103248

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. : *B01J21/04 (2006.01)* *B01J21/06 (2006.01)*
B01J35/10 (2006.01) *B01J37/00 (2006.01)*
C10G45/06 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/17 美國 61/600,022

(71)申請人：先進精鍊科技有限公司 (美國) ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC.

(US)

美國

(72)發明人：度馬 弗瑞 D DUMA, VIOREL D. (RO)；伍茲 馬太 P WOODS, MATTHEW P.

(US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 4179408A

US 4440631A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

觸媒支撐物及其製備方法

CATALYST SUPPORT AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57)摘要

一種觸媒支撐物、經支撐的觸媒、及該觸媒之製備及使用於含金屬重油原料之去金屬化的方法。該觸媒支撐物包含氧化鋁及 5 重量%或較少的二氧化鈦。從該支撐物製備的觸媒具有其孔洞體積的至少 30 至 80 體積百分比具有直徑在 200 至 500 埃間之孔洞。根據本發明之觸媒具有改良的催化活性及穩定性，以在氫化轉化方法期間從重質原料移除金屬。該觸媒亦具有增加的硫及 MCR 轉換。

Catalyst supports, supported catalysts, and a method of preparing and using the catalysts for the demetallation of metal-containing heavy oil feedstocks are disclosed. The catalyst supports comprise alumina and 5 wt% or less titania. Catalyst prepared from the supports have at least 30 to 80 volume percent of its pore volume in pores having a diameter of between 200 and 500 Å. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved catalytic activity and stability to remove metals from heavy feedstocks during a hydroconversion process. The catalysts also exhibit increased sulfur and MCR conversion.

【0003】 在氫化處理方法中所使用的觸媒通常包含來自週期表第 6、9 及 10 族之催化活性金屬且典型地被支撐在氧化鋁上，其中該氧化鋁可與其它無機耐火性材料諸如二氧化矽、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯及其類似物結合。亦已使用二級促進劑或添加劑諸如鹵素、磷及硼來提高催化性質。爲了從氫化處理方法達成最大效應，需要對想要的氫化處理反應最佳化觸媒活性及選擇性。觸媒活性及選擇性係由諸如觸媒支撐物的本質及性質、催化劑、促進劑的活性及選擇性和所使用的製備及活化方法之因素來決定及影響。

【0004】 若該重質原料包含有機金屬化合物時，該氫化處理和下游觸媒的效率趨向於相當快速地衰退，特別是當該雜質係多於約 10 至 20 ppm 金屬諸如溶解的鎳及鈮時。這些金屬雜質可說成沈積在這些觸媒的表面上及在孔洞中而減低其效率。金屬雜質問題的一種解決方法曾經是改變該氫化處理觸媒的孔洞結構。但是，關於使用何種孔洞結構之決定無法預測且不容易獲得。在技藝中，關於最理想的孔洞結構更不一致。已討論此不一致的一些專利包括美國專利案號 4,066,574、美國專利案號 4,113,661 及美國專利案號 4,341,625。

【0005】 在提煉工業中，具有低康拉遜殘碳 (Conradson carbon residue)(CCR)之經氫化處理的烴原料亦被高度地令人想要。殘碳係烴形成焦炭的傾向之度量。以重量百分比表示，殘碳可以微殘碳(MCR)來測量。在經氫化處理的殘餘原料中之 MCR 含量係一重要參

數，因為該經氫化處理的殘餘物通常作用為至煉焦器或流體化煤裂(FCC)單元之進料。減少在經氫化處理的殘餘物中之 MCR 含量可減少在煉焦器中所產生的低值焦炭之量及增加在該 FCC 單元中所產生的汽油量。

【0006】 為此目的，對發展出較不昂貴及/或更有效在氫化處理方法期間從烴進料流，特別在重質烴進料流中移除金屬及/或硫污染物之觸媒組成物存在有需求。對在氫化處理方法期間提供好的 MCR 轉換之經改良的氫化去金屬化及/或氫化脫硫觸媒亦仍然有需求。

【發明內容】

發明概述

【0007】 本發明係以下列發現為基準：包含 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為準，其高溫鍛燒未預期地提供具有獨特的孔洞結構之壓出(extruded)的觸媒支撐物，可從其製備出在氫化處理方法期間具有增加的催化活性及穩定性以移除金屬之經支撐的觸媒。有利的是，本發明之支撐物提供較低成本的經濟利益，因為由彼製備之觸媒組成物通常使用較低催化活性的金屬成分同時可維持高催化性能。

【0008】 在本發明的態樣中，提供一種具有可區別的孔洞結構之壓出的二氧化鈦氧化鋁支撐物。本發明之支撐物具有一滿足下列的孔洞尺寸分佈，其藉由汞滲透孔隙度測量法測量：總孔洞體積在範圍約 0.7 至約 1.2 立方公分/克內，其中多於 40%的總孔洞體積具有孔洞呈直

徑大於 200 埃，約 30%或更多的總孔洞體積具有孔洞在約 200 埃至約 500 埃的範圍內，及多於 10%的總孔洞體積具有孔洞直徑大於 1000 埃。

【0009】 本發明亦提供一種壓出的二氧化鈦氧化鋁支撐物，其包含至少 90 重量%之二氧化鈦氧化鋁且具有氧化鋁 R 值約 0.4 至約 1.7，該 R 值定義為在 $2\theta=32^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度間之比率。

【0010】 在本發明的另一種態樣中提供一種經改良的氫化處理觸媒，其用以在氫化處理方法期間減少在含金屬重質烴原料中的金屬含量。根據本發明的觸媒係藉由在根據本發明之壓出的支撐物上滲入第 6、9 及 10 族的催化活性金屬或前驅物金屬化合物，及選擇性磷化合物而製備。

【0011】 在本發明的又另一種態樣中提供一種經改良的氫化處理觸媒，其具有減低在經氫化處理的重質烴餾分中之金屬含量同時同步減低硫含量及微殘碳(MCR)的能力。

【0012】 本發明亦提供一種製造具有可區別的孔洞尺寸分佈之壓出的二氧化鈦氧化鋁支撐物之方法。

【0013】 本發明的另一種態樣提供一種製造包含壓出的二氧化鈦氧化鋁支撐物之觸媒組成物的方法，該支撐物包含至少 90 重量%之二氧化鈦氧化鋁且具有約 0.4 至約 1.7 的氧化鋁 R 值並包含 5 重量%或較少的二氧化鈦，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。

【0014】 在本發明的更另一種態樣中，提供一種使用根據本發明之經支撐的觸媒組成物及方法之經改良的氫化處理方法。

【0015】 下列更詳細地描述出本發明的這些及其它態樣。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

發明之詳細說明

【0016】 本發明提供一種包含週期表第 6、9 及 10 族金屬之催化活性金屬或前驅物金屬化合物，及選擇性磷化合物的觸媒組成物，其係支撐在壓出的二氧化鈦氧化鋁支撐物上。在本發明的一個具體實例中，使用來製備本發明之觸媒的支撐材料包括包含 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁組成物的總重量為基準。在本發明的另一個具體實例中，該支撐材料包含少於 5 重量%的二氧化鈦，以該二氧化鈦氧化鋁組成物之總重量為基準。在本發明的又另一個具體實例中，該支撐材料包含約 2.5 至約 4 重量%的二氧化鈦，以該二氧化鈦氧化鋁組成物之總重量為基準。在本發明的更另一個具體實例中，該支撐材料包含約 0.3 至約 1 重量%的二氧化鈦，以該二氧化鈦氧化鋁組成物之總重量為基準。

【0017】 在本發明的較佳具體實例中，使用來製備本發明之支撐物的二氧化鈦氧化鋁包含至少 90 重量%具有

-氧化鋁與 -及/或 -氧化鋁之混合物的氧化鋁，如此該二氧化鈦氧化鋁組成物係由範圍約 0.40 至約 1.7 的氧化鋁 R 值反映，較佳約 0.6 至約 1.4。如於本文中所使用，用語”R 值”係使用來指示出在 $2\theta=32^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度間的比率。R 值係藉由如揭示及描述在美國專利 5,888,380 中的方法測量，其全部內容於此以參考方式併入本文。

【0018】 該 R 值可由下式表示：

$$R = \frac{[I(2\theta) = 32^\circ]}{[I(2\theta) = 46^\circ]}$$

其中 $[I(2\theta)=32^\circ]$ 及 $[I(2\theta)=46^\circ]$ 各別象徵在 X 射線繞射光譜的 2θ 角度於 32° 及 46° 處之波峰的積分強度。在本專利說明書中，使用帕奈萊帝扣 (PANalytical) X'Pert X 射線繞射儀。使用下列測量條件及裝置：CuK α -射線容器，容器電壓 50 千伏，容器電流 30 毫安，雙軸垂直測角器，掃描速率 $0.867^\circ/\text{分鐘}$ ，發射隙縫寬度 1° ，散射隙縫寬度 1° ，接收隙縫寬度 0.3 毫米， 2θ 角度 $4^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ 。顯示出在 $2\theta=46^\circ$ 處的波峰係由於 γ -氧化鋁，同時顯示出在 $2\theta=32^\circ$ 處的波峰係由於 δ -及/或 θ -氧化鋁。在此角度處，後二種氧化鋁型式無法藉由 X 射線繞射彼此辨別。在 $2\theta=46^\circ$ 及 $2\theta=32^\circ$ 處的二個波峰不重疊，因此可容易地積分來計算積分強度。在計算該積分強度時，不考慮到背景強度，如由熟知技藝之人士所熟知。

【0019】 在此方面上，要注意的是，該 R 值應該在上

面無催化活性金屬存在的支撐物上測量。

【0020】 根據本發明的二氧化鈦氧化鋁支撐物通常包含至少 90 重量%如於此描述之二氧化鈦氧化鋁。較佳的是，該支撐材料包含至少 95 重量%的二氧化鈦氧化鋁，最佳為多於 99 重量%，該重量百分比係以該支撐物之總重量百分比為基準。因此，該支撐材料可”基本上由”如於此描述之二氧化鈦氧化鋁”組成”。如於本文中所使用，關於該支撐材料之組成物的措辭”基本上由...組成”於本文中用來指示出該支撐材料可包含二氧化鈦氧化鋁及其它組分，其限制條件為此其它組分不實質上影響最後氫化轉化觸媒組成物的催化性質或對其發生作用。

【0021】 有利的是，根據本發明之二氧化鈦氧化鋁支撐物擁有特定的表面積、孔洞體積及孔洞體積分佈性質。除非其它方面於文中有具體指出，否則該二氧化鈦氧化鋁支撐物如於本文中所定義之孔洞體積及孔洞尺寸分佈性質係藉由汞滲透孔隙度測量法測量。該氧化鋁支撐材料的孔洞體積及孔洞尺寸分佈之汞測量係使用能在大氣壓至約 4,000 巴的壓力範圍、接觸角 $\theta = 140^\circ$ 與汞表面張力 0.47 牛頓/公尺在室溫下之任何合適的汞孔隙計進行。

【0022】 如於本文中所定義的表面積係藉由 BET 表面積分析來測量。測量表面積的 BET 方法已經由布魯諾爾 (Brunauer)、厄米特 (Emmett) 及特勒 (Teller) 詳細描述在 J. Am. Chem. Soc. 60(1938)309-319 中，其以參考之方式併入本文。

【0023】 本發明的二氧化鈦氧化鋁支撐物之表面積範圍係約 50 平方公尺/克至約 150 平方公尺/克。在本發明的較佳具體實例中，該二氧化鈦氧化鋁支撐物之表面積範圍係約 90 平方公尺/克至約 140 平方公尺/克。

【0024】 本發明之二氧化鈦氧化鋁支撐物具有總孔洞體積在範圍約 0.7 立方公分/克至約 1.2 立方公分/克。在本發明的一個具體實例中，該支撐物之總孔洞體積範圍係約 0.8 立方公分/克至約 1.0 立方公分/克。

【0025】 本發明之支撐物具有一可區別的孔洞體積分佈，如此通常多於 40%之該總孔洞體積具有孔洞呈直徑大於 200 埃，且約 30%或較多的總孔洞體積具有孔洞呈直徑在約 200 埃至約 500 埃的範圍內，及多於 10%之該總孔洞體積具有孔洞直徑大於 1000 埃。

【0026】 在本發明的具體實例中，該支撐物之總孔洞體積的約 50%至約 90%具有孔洞直徑大於 200 埃。

【0027】 在本發明的一個具體實例中，該支撐物之總孔洞體積的約 30%至約 80%具有孔洞直徑在約 200 埃至約 500 埃的範圍內。

【0028】 在本發明的另一個具體實例中，該支撐物之總孔洞體積的約 15%至約 60%具有孔洞直徑超過 500 埃。

【0029】 在本發明的更另一個具體實例中，該支撐物的總孔洞體積之多於約 15 重量%具有孔洞直徑大於 1000 埃。

【0030】 本發明之二氧化鈦氧化鋁支撐物可藉由任何習知的二氧化鈦氧化鋁支撐物形成方法製備，但是其

限制條件為該最後支撐材料包含具有 5 重量 % 或較少的二氧化鈦且具有想要的孔洞結構之二氧化鈦氧化鋁。通常來說，根據本發明之支撐物係藉由下列方式製備：形成包含 5 重量 % 或較少的二氧化鈦之可壓出二氧化鈦氧化鋁粉末；選擇性膠溶化該二氧化鈦氧化鋁粉末；壓出該二氧化鈦氧化鋁粉末以形成壓出材料；之後，在溫度範圍約 960°C 至約 1050°C 下鍛燒該壓出材料約 1 小時至約 3 小時，較佳為 980°C 至約 1040°C，以形成具有如於上述文中所描述的孔洞尺寸分佈之支撐物。

【0031】 在本發明的一個具體實例中，根據本發明之二氧化鈦氧化鋁支撐物係藉由共析出水性硫酸氧鋁與一定量足以及在共析出的二氧化鈦氧化鋁粉末中提供 5 重量 % 或較少的二氧化鈦之硫酸氧鈦來製備。根據此具體實例，混合硫酸氧鋁及硫酸氧鈦與包含鋁酸鈉的水性流，並保持在 pH 約 7.5 至約 10.0 及溫度約 50°C 至約 80°C 下，以析出二氧化鈦氧化鋁粉末。過濾析出的粉末，以水清洗及在溫度範圍約 100°C 至約 150°C 下乾燥，直到達成該粉末具有水分含量 20 重量 % 至 40 重量 %，其藉由水分分析器在 955°C 下分析。

【0032】 之後，以膠溶化劑處理該經乾燥的二氧化鈦氧化鋁粉末來膠溶化該氧化鋁粉末。合適的膠溶化劑包括但不限於強一元酸，諸如硝酸或鹽酸；有機酸，諸如蟻酸、醋酸或丙酸；及水性鹼，諸如氫氧化銨。壓出該經膠溶化的粉末及在溫度範圍約 100°C 至約 150°C 下乾燥約 10 分鐘至約 2 小時。

【0033】 之後，在高溫範圍約 960℃ 至 1050℃ 下鍛燒該經乾燥的壓出物約 1 小時至約 3 小時，以獲得具有需要的孔洞結構之最後支撐物。較佳的是，該經乾燥的壓出物係在溫度範圍約 980℃ 至約 1040℃ 下鍛燒，以獲得最後支撐物。

【0034】 在本發明的另一個具體實例中，本發明之二氧化鈦氧化鋁支撐物係藉由共研磨或共混合具有想要的 R 值之析出氧化鋁粉末與二氧化鈦來源以形成包含 5 重量 % 或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁粉末而製備。有用以製備二氧化鈦氧化鋁粉末之合適的二氧化鈦來源包括但不限於煙燻二氧化鈦、析出二氧化鈦及其類似物。之後，以膠溶化劑例如，硝酸及其類似物選擇性膠溶化該二氧化鈦氧化鋁粉末。然後，壓出所產生的粉末以形成二氧化鈦氧化鋁壓出物。讓該二氧化鈦氧化鋁壓出物在高溫範圍約 960℃ 至約 1050℃，較佳約 980℃ 至約 1040℃ 下鍛燒約 1 小時至約 3 小時，以提供該最後的觸媒支撐物。

【0035】 在本發明的更另一個具體實例中，該二氧化鈦氧化鋁支撐物係藉由讓含鈦化合物的水溶液在量足以於氧化鋁上提供 5 重量 % 或較少的二氧化鈦下滲入具有想要的 R 值之氧化鋁粉末(較佳為析出氧化鋁)來製備。合適的含鈦化合物包括但不限於硫酸鈦、氯化鈦、磷酸鈦、鈦醇鹽及其類似物。所產生的二氧化鈦氧化鋁在溫度範圍約 100℃ 至約 150℃ 下壓出及乾燥約 10 分鐘至約 2 小時。之後，讓該經乾燥的二氧化鈦氧化鋁壓出物在

高溫範圍約 960℃ 至約 1050℃，較佳約 980℃ 至約 1040℃ 下鍛燒約 1 小時至約 3 小時，以提供該最後的觸媒支撐物。

【0036】 根據本發明之壓出的支撐物可具有多種幾何形式，諸如圓柱、環、及對稱及/或不對稱的多波瓣，例如，三或四波瓣。該壓出物的標稱尺寸可變化。該直徑範圍通常係約 1 至約 10 毫米，及長度範圍係約 1 至約 30 毫米。在本發明的一個具體實例中，該直徑範圍係約 1 至約 2 毫米及該長度範圍係約 2 至約 6 毫米。如將由熟知觸媒技藝人士所了解，從該支撐物製造的觸媒顆粒將具有與該支撐物類似的尺寸及形狀。

【0037】 根據本發明的觸媒係藉由讓該二氧化鈦氧化鋁支撐物與至少一種催化活性金屬或前驅物金屬化合物之水溶液接觸，以在該支撐物上均勻地分佈想要的金屬而製備。較佳的是，該金屬遍及該支撐物的孔洞均勻地分佈。在本發明的較佳具體實例中，該觸媒係藉由臨界沾濕法 (incipient wetness)，以想要的催化活性金屬或前驅物化合物之水溶液滲入該觸媒支撐物來製備。

【0038】 製備本發明的觸媒組成物之有用的催化活性金屬及/或前驅物金屬化合物包括但不限於選自於由週期表第 6 族、週期表第 9 族、週期表第 10 族及其組合所組成之群的金屬或金屬化合物。較佳的第 6 族金屬包括但不限於鉬及鎢。較佳的第 9 及 10 族金屬包括但不限於鈷及鎳。

【0039】 在本發明的較佳具體實例中，鎳與鉬催化劑

之組合係較佳。在本發明的更佳具體實例中，所產生的觸媒包含 Mo 濃度在範圍約 4 至約 6 重量%及 Ni 濃度在範圍約 0.1 至約 1 重量%，該重量%係以該總觸媒組成物為基準。

【0040】 第 9 及 10 族金屬之合適的前驅物金屬化合物包括但不限於金屬鹽，諸如硝酸鹽、醋酸鹽及其類似物。第 6 族化合物之合適的前驅物金屬化合物包括但不限於鉬酸銨、鉬酸、三氧化鉬及其類似物。

【0041】 考慮到與本發明之支撐物使用的催化活性金屬，以該金屬之氧化物及/或硫化物形式使用較佳。該催化活性金屬以氧化物形式使用為較佳。

【0042】 本發明之觸媒組成物亦可包含磷組分。於此情況中，除了想要的催化活性金屬或前驅物金屬化合物外，該滲入溶液亦可包含磷化合物，例如磷酸、磷酸鹽及其類似物。以該總觸媒組成物為基準，合適於使用在本發明之觸媒中的磷濃度係在範圍約 0.1 至約 1 重量%。

【0043】 在該支撐物以催化活性金屬或前驅物化合物之水溶液處理後，該觸媒選擇性在溫度範圍約 100℃ 至約 200℃ 下乾燥約 10 分鐘至約 2 小時。之後，讓該經乾燥的觸媒在一溫度下鍛燒及一段足以讓該金屬組分或前驅物至少部分，較佳為全部轉換成氧化物形式的時間，即，在範圍約 300℃ 至約 600℃ 下約 1 小時至約 3 小時。

【0044】 如將由熟知此技藝者明瞭，在使用來讓該催化活性金屬支撐於該觸媒支撐物上之滲入方法上有廣泛

的變化範圍。可施加複數個滲入步驟或該滲入溶液可包含一種以上欲沉積的組分或前驅物，或其一部分。取代滲入技術，可使用浸泡方法、噴灑方法及其類似方法。在多重滲入、浸泡及其類似方式的情況中，可進行乾燥及/或鍛燒作為在其間之步驟。

【0045】 根據本發明的觸媒對含金屬重質烴原料在氫化處理方法期間的氫化去金屬化作用具有增加的催化活性及穩定性。在本發明中有用的重質烴原料可從任何合適的烴來源獲得，包括例如，石油原油及焦油砂烴，諸如，從焦油砂萃取出的重質油。該重質烴原料可係石油原油或焦油砂烴之真空殘油或大氣殘油組分。該重質烴原料亦可包括輕及重質製氣油；和與製氣油，特別是真空製氣油摻合之石油原油、大氣殘油及真空殘油；原油、頁岩油及焦油砂油。

【0046】 該重質烴原料通常將包括一來自原油或焦油砂烴物質或其它重質烴來源之烴混合物。該混合物的一部分，較佳為主要部分之重質烴具有沸騰溫度超過約 343°C (650°F)。因此，該重質烴原料定義為具有一沸騰範圍，如藉由 ASTM 測試程序 D-1160 測量，如此該重質烴原料的至少約 20 重量%在超過 524°C (975°F)的溫度下沸騰。較佳的重質烴原料具有一沸騰範圍，如此至少 30 重量%在超過 524°C (975°F)的溫度下沸騰，及最佳的是，至少 40 重量%的重質烴原料在超過 524°C (975°F)的溫度下沸騰。

【0047】 該重質烴原料的 API 比重範圍可係約 3 至約

20，但是，更特別的是，該 API 比重係在 4 至 15 的範圍內，及更特別的是，4 至 11。

【0048】 該重質烴原料可具有康拉遜殘碳含量，如藉由 ASTM 測試方法 D-189 測量超過 5 重量百分比，及更特別的是，該康拉遜殘碳含量在範圍 8 重量百分比至 30 重量百分比內。

【0049】 如較早提到，包含在該重質烴原料中的金屬可包括鎳或鈳或二者。在重質烴原料中的鎳濃度可超過每百萬重量份 10(ppmw)或其可超過 30 ppmw。更特別的是，在該重質烴原料中的鎳濃度可在範圍 40 ppmw 至 500 ppmw 內。在該重質烴原料中的鈳濃度可超過 50 ppmw 或其可超過 100 ppmw。更特別的是，在該重質烴原料中的鈳濃度可在範圍 150 ppmw 至 1500 ppmw 內。

【0050】 本發明的觸媒亦在氫化處理方法期間與去金屬化同步有用地增加硫之移除，其中該欲處理的烴原料包含硫及金屬二者。該進料的硫含量通常多於 0.1 重量%及時常將多於 1 重量%。氮含量通常大於 500ppm 及時常將在範圍 500 ppm 至 4000 ppm。

【0051】 再者，根據本發明之觸媒在氫化處理方法期間提供增加的微殘碳(MCR)轉換，如與先前從氧化鋁或氧化鋁二氧化鈦支撐物製備之的去金屬化及/或脫硫觸媒比較，其中該支撐物係在低溫下鍛燒(即，低於 960°C)。因此，所獲得之經氫化處理的烴餾分具有減低的 MCR 含量，如與該起始重質烴原料之 MCR 含量比較。

【0052】 使用本發明之觸媒組成物的氫化處理方法

可在氫化處理製程條件下於一裝置中進行，藉此達成該觸媒組成物與該含金屬原料及含自由態氫氣體的親密接觸，以製造一具有減低的金屬例如鎳及釩及選擇性硫程度的含烴產物。根據本發明，該氫化處理方法可使用固定觸媒床進行。該氫化處理方法可以批次方法，或以包含一個以上的固定觸媒床或在複數個呈並列或呈串列之固定床反應器中之連續方法進行。

【0053】 在本發明中有用的典型氫化處理製程條件包括但不限於溫度在 300° 至 450°C 間，氫壓力在 25 至 200 巴間， H_2 ：油比率在 150 至 1500 Nl/l 間，及空間速度 (小時^{-1}) 在 0.1 至 5 間。在本發明的一個具體實例中，用於含金屬烴原料脫硫方法之操作條件包括反應區域溫度 350°C 至 400°C ，壓力 100 至 200 巴，及氫進料速率係每升油進料 300 至約 1000 標準升。

【0054】 爲了進一步闡明本發明及其優點，提供下列特定實施例。該等實施例提供作爲本發明的特定闡明。但是，應該要了解的是，本發明不想要限制至在實施例中提出的具體細節。

【0055】 在實施例和專利說明書的剩餘部分中所有指出固體組成物或濃度的份數及百分比皆以重量計，除非其它方面有具體指定。但是，在實施例和專利說明書的剩餘部分中所有指出氣體組成物的份數及百分比皆係莫耳濃度或以體積計，除非其它方面有具體指定。

【0056】 再者，在專利說明書或申請專利範圍中所敘述的任何數字範圍，諸如其表示出特別的一組性質、測

量單位、條件、物理狀態或百分比，或其它方面，落在此範圍內的任何數字，包括在如此敘述的任何範圍內之任何數字次小組，想要照字面地以參考方式明確地併入本文。

【0057】 實施例

【0058】 製備五種觸媒(觸媒 A、B、C、D 及 E)並評估其性能。在實施例中的觸媒之 R 值如在上文描述中般計算。

【0059】 實施例 1

【0060】 氧化鋁假軟水鋁石粉末(使用如在美國專利案號 US 4,154,812 中所揭示及描述的方法製備)係藉由在批次混合器中與硝酸水溶液混合而膠溶化。將該潮溼混合物壓過具有 1.3 毫米標稱孔洞直徑之釦狀物。該壓出的基礎顆粒在 120℃ 下乾燥，然後在 1040℃ 下鍛燒以提供一具有 R 值 0.75 之壓出的基礎材料。

【0061】 藉由以 0.4 : 1.0 : 0.3 之比率混合水、75%磷酸、三氧化鉬及 13%硝酸鎳來製備一滲入溶液。首先加入該水、75%磷酸及三氧化鉬及在 90℃ 下加熱 1 小時。在加入硝酸鎳以形成最後金屬溶液前，將所產生的溶液冷卻至低於 65℃。使用臨界沾濕法，讓此溶液滲入該壓出的基礎。該經滲入的基礎在 120℃ 下乾燥，然後在 510℃ 下鍛燒。所完成的觸媒鑑別為觸媒 A，其具有 5 重量 %Mo 及 0.25 重量 %Ni 之標稱活性金屬含量。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

【0062】 實施例 2

【0063】 以 9 : 1 之比率混合硫酸鋁 (7% Al_2O_3)與硫酸鈦 (9% TiO_2)之水性流以形成一硫酸鋁-鈦混合物。將水 (234 加侖)加入至打鑄槽 (strike tank)及加熱至 63°C ，並在該方法的剩餘部分中將該打鑄槽的內容物維持在此溫度下。將六加侖的硫酸鋁-鈦混合物加入至該打鑄槽。然後，將硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉流相伴地加入至該打鑄槽。改變鋁酸鈉流速以將該打鑄槽的 pH 固定維持在 8.6。在該硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉同步流動開始後 50 分鐘，停止該硫酸鋁-鈦混物流。將鋁酸鈉流減低至每分鐘 0.7 加侖及當在打鑄槽中獲得 pH 9.2 時關閉。然後，在過濾器傳送帶上過濾及清洗析出的二氧化鈦-氧化鋁混合物，以移除殘餘的硫酸鈉。然後，噴灑乾燥所產生的濾餅。然後，使用經乾燥的二氧化鈦-氧化鋁粉末來製得觸媒支撐物。

【0064】 該氧化鋁-二氧化鈦粉末 (2600 克)係藉由在批次混合器中與硝酸水溶液 (7 克硝酸在 2900 克水中)混合而膠溶化。將該潮溼混合物壓過具有 1.3 毫米標稱孔洞直徑的釦狀物。該壓出的基礎顆粒在 120°C 下乾燥，然後在 1040°C 下鍛燒以提供一具有 R 值 1.33 之壓出的基礎材料。

【0065】 滲入溶液係藉由混合水 (1500 克)、75%磷酸 (170 克)、三氧化鉬 (400 克)及 13%硝酸鎳 (100 克)而製備。首先加入水、75%磷酸及三氧化鉬並在 90°C 下加熱 1 小時。在加入硝酸鎳以形成最後金屬溶液前，將所產生的溶液冷卻低於 65°C 。使用臨界沾濕法，讓此溶液滲

入該壓出的基礎。該經滲入的基礎在 120℃下乾燥，然後在 510℃下鍛燒。所完成的觸媒鑑別為觸媒 B，其具有 3 重量%的標稱二氧化鈦含量，及 5 重量%Mo 及 0.25 重量%Ni 的標稱金屬含量。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

【0066】 實施例 3

【0067】 氧化鋁粉末係如在上述實施例 1 中所描述般製備。混合氧化鋁粉末(2650 克)與煙燻二氧化鈦粉末(100 克)，且藉由在批次混合器中與硝酸水溶液(10 克硝酸在 2800 克水中)混合而膠溶化。將該潮溼混合物壓過具有 1.3 毫米標稱孔洞直徑的釰狀物。該壓出的基礎顆粒在 120℃下乾燥，然後在 1000℃下鍛燒以提供一具有 R 值 0.93 之壓出的基礎材料。

【0068】 滲入溶液係藉由混合水(1500 克)、75%磷酸(170 克)、三氧化鉬(400 克)及 13%硝酸鎳(100 克)而製備。首先加入水、75%磷酸及三氧化鉬及在 90℃下加熱 1 小時。在加入硝酸鎳以形成最後金屬溶液前，將所產生的溶液冷卻至低於 65℃。使用臨界沾濕法，讓此溶液滲入該壓出的基礎。該經滲入的基礎在 120℃下乾燥，然後在 510℃下鍛燒。所完成的觸媒鑑別為觸媒 C，其具有 5 重量%的標稱二氧化鈦含量，及 5 重量%Mo 及 0.25 重量%Ni 的標稱金屬含量。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

【0069】 實施例 4

【0070】 如在上述實施例 1 中所描述般製備經乾燥的

氧化鋁粉末。在批次混合器中混合氧化鋁粉末(2700 克)與硝酸水溶液(28 克)、硫酸鈦(80 克)及水(2550 克)。將該潮溼混合物壓過一具有 1.3 毫米標稱孔洞直徑的釐狀物。讓該壓出的顆粒在 120℃下乾燥，然後在 1000℃下鍛燒以提供具有 R 值 0.58 之壓出的基礎材料。

【0071】 滲入溶液係藉由混合水(1500 克)、75%磷酸(170 克)、三氧化鉬(400 克)及 13%硝酸鎳(100 克)而製備。首先加入水、75%磷酸及三氧化鉬並在 90℃下加熱 1 小時。在加入硝酸鎳以形成最後金屬溶液前，讓所產生的溶液冷卻至低於 65℃。使用臨界沾濕法，讓此溶液滲入該壓出的基礎。讓該經滲入的基礎在 120℃下乾燥，然後在 510℃下鍛燒。所完成的觸媒鑑別為觸媒 D，其具有 5 重量%Mo 及 0.25 重量%Ni 及 0.5 重量%二氧化鈦的標稱活性金屬含量。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

【0072】 表 1-觸媒 A-D 的觸媒性質

	觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C	觸媒 D
二氧化鈦含量，重量%	0	3	5	0.5
SA，平方公尺/克	107	100	116	121
PV，立方公分/克	0.76	0.78	0.87	0.83
PSD，體積%				
<100 埃	0.6	0.0	0.0	0.2
100-200 埃	23.2	2.6	17.6	21.4
200-500 埃	47.2	81.0	49.7	53.9
>500 埃	29.0	16.4	32.7	24.3
>1,000 埃	23.0	13.0	21.4	17.6

【0073】 實施例 5

【0074】 如在實施例 2 中所描述般製備一觸媒，觸媒 E，除了該基礎係在低溫 600℃ 下鍛燒外。該觸媒的孔洞結構係在本發明之孔洞尺寸分佈的範圍外。觸媒 E 及如由羅恰 (Rocha) 等人所揭示的觸媒之觸媒性質係顯示在下列表 2 中。觸媒 E 具有 R 值 0.11。

【0075】 表 2：觸媒 E 的性質

	觸媒 E
SA，平方公尺/克	235
PV，立方公分/克	0.67
PSD，體積 %	
<50 埃	4.0
50-100 埃	51.0
100-200 埃	43.4
200-500 埃	1.2
>500 埃	0.6

【0076】 實施例 6

【0077】 在如於此之後所描述的氫化處理方法中測試觸媒 A、B、C、D 及 E。將觸媒丸粒負載在塞流式反應器中。該進料由大氣殘油及氫組成。該殘油具有 362 ppm V 及 71 ppm Ni 的金屬含量、硫含量 4.6 重量 % 及微殘碳 (MCR) 含量 16.6 重量 %。該反應器溫度係維持在 378℃，及平均每小時空間速度係 0.75 升/(升·小時)。

在 24 小時液份中收集反應產物及分析其金屬、硫及 MCR 含量。金屬、硫及 MCR 轉換的比較結果提供在下列表 3 中。提供在三個不同流時間 (time-on-stream, TOS) 值 (209、401 及 785 小時) 處的結果。

【0078】 表 3：觸媒測試結果

	釩轉換，%			鎳轉換，%			硫轉換，%			MCR 轉換，%		
	209小時	401小時	785小時	209小時	401小時	785小時	209小時	401小時	785小時	209小時	401小時	785小時
觸媒 A	65.5	64.2	62.3	45.5	45.6	48.3	35.8	33.5	37.3	22.7	23.9	24.8
觸媒 B	73.6	71.3	69.5	50.9	52.5	52.5	38.6	37.1	39.1	27.1	25.9	27.5
觸媒 C	68.8	67.8	65.0	48.1	48.8	48.8	36.2	36.4	44.2	23.3	23.3	25.7
觸媒 D	67.7	66.8	66.0	48.1	49.0	51.6	35.9	33.7	38.1	23.7	24.9	27.5
觸媒 E	60.0	54.5	24.1	38.1	40.5	17.0	68.6	66.1	16.6	38.6	36.0	12.5

【0079】 如可在上述表 3 中看見，觸媒 B、C 及 D 係以不同量的二氧化鈦促進及具有根據本發明的孔洞結構，其顯示出比不包含二氧化鈦的觸媒 A 高之金屬轉換。同時，當與使用觸媒 A 所獲得之硫及 MCR 轉換比較時，發明觸媒 B、C 及 D 的硫及 MCR 轉換增加。該低溫鍛燒的觸媒 E 包含 3 重量%二氧化鈦及具有孔洞結構在本發明之想要的孔洞結構之範圍外。如可在上述表 4 中看見，觸媒 E 移除金屬的性能比發明觸媒(觸媒 B、C 及 D)之性能差。再者，雖然觸媒 E 對硫及 MCR 之轉換當與發明觸媒 B、C 及 D 比較時顯示出初始優異性能，但觸媒 E 對金屬、硫及 MCR 之轉換的性能意外地隨著時間明顯地下降，此證明缺乏穩定性。此缺乏穩定性將在含有高金屬含量的重質烴進料之商業提煉中不會被想要。

【0080】 可在所描述的揭示及所附加的申請專利範圍之範圍內所作的本發明的合理變化、改質及適應並沒有離開本發明之範圍。

【符號說明】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

觸媒支撐物及其製備方法

CATALYST SUPPORT AND PREPARATION METHOD THEREOF

【技術領域】

相互參照之相關申請案

本申請案係與隨函同時提出的臨時專利申請案美國序號(代理人檔案編號 W9920-01)相關。

發明領域

【0001】 本發明係關於一種含液體烴之進料流的催化氫化處理。特別是，本發明係關於一種觸媒載體、使用該載體製備的觸媒組成物、該觸媒組成物的製備方法及使用前述提及的觸媒組成物減低烴重質原料之金屬含量的方法。

【先前技術】

發明背景

【0002】 在石油提煉工業中，經常有用的是藉由氫化處理來提高某些油及餾分，如重質油及殘油的品級。此氫化處理方法的實施例有氫化去金屬化、氫化脫硫及氫化脫氮。在這些方法中，讓原料在提高的壓力及溫度下，於氫存在下與氫化轉化觸媒接觸。由於由生態規章所強加的嚴格需求，提煉工業已漸漸變成更集中在製造出具有高品質及最少污染物諸如硫、氮及重金屬含量之較乾淨的燃料上。

發明摘要

※ 申請案號：102103248

※ 申請日：102.1.29

【發明名稱】(中文/英文)

觸媒支撐物及其製備方法

CATALYST SUPPORT AND PREPARATION METHOD THEREOF

※IPC 分類：

B01J 21/04 (2006.01)

21/06 (2006.01)

35/10 (2006.01)

37/00 (2006.01)

C10G 45/06 (2006.01)

【中文】

一種觸媒支撐物、經支撐的觸媒、及該觸媒之製備及使用於含金屬重油原料之去金屬化的方法。該觸媒支撐物包含氧化鋁及 5 重量%或較少的二氧化鈦。從該支撐物製備的觸媒具有其孔洞體積的至少 30 至 80 體積百分比具有直徑在 200 至 500 埃間之孔洞。根據本發明之觸媒具有改良的催化活性及穩定性，以在氫化轉化方法期間從重質原料移除金屬。該觸媒亦具有增加的硫及 MCR 轉換。

【英文】

Catalyst supports, supported catalysts, and a method of preparing and using the catalysts for the demetallation of metal-containing heavy oil feedstocks are disclosed. The catalyst supports comprise alumina and 5 wt% or less titania. Catalyst prepared from the supports have at least 30 to 80 volume percent of its pore volume in pores having a diameter of between 200 and 500 Å. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved catalytic activity and stability to remove metals from heavy feedstocks during a hydroconversion process. The catalysts also exhibit increased sulfur and MCR conversion.

申請專利範圍

1. 一種用以製備多孔支撐材料的方法，其中該支撐材料係用來支撐合適於在氫化處理條件下讓含金屬重質烴餾分氫化去金屬化的催化活性金屬，該方法包括：

(a) 製備一具有少於 5 重量%的二氧化鈦之可壓出的二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁之總重量為基準；

(b) 選擇性膠溶化該二氧化鈦氧化鋁；

(c) 壓出該二氧化鈦氧化鋁以形成二氧化鈦氧化鋁壓出物；及

(d) 在範圍約 960°C 至 1050°C 的溫度下鍛燒該壓出物以獲得一經鍛燒的支撐物，其中該支撐物具有總孔洞體積在範圍每克約 0.7 至約 1.2 立方公分，其中多於 40% 的總孔洞體積具有孔洞直徑大於 200 埃，約 30% 或較多的總孔洞體積具有孔洞在約 200 埃至約 500 埃的範圍內，及多於 10% 的總孔洞體積具有孔洞直徑大於 1000 埃，及其中該支撐物包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準；

其中該氫化去金屬化之條件係包含在該氫化處理條件下，使該重質烴之進料與經支撐的催化活性金屬接觸，該氫化處理條件包含反應溫度約 300°C 至 450°C，氫氣壓約 25 至約 200 巴， H_2 ：油之比率係約 150 至約 1500 Nl/l，空間速度約 0.1 至 5 小時⁻¹。

- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該支撐物的二氧化鈦氧化鋁包含至少 90 重量%具有 R 值約 0.4 至約 1.7 的氧化鋁，其中 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度間的比率。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該步驟(a)的氧化鋁-二氧化鈦係藉由下列形成：
 - (i)使用鋁酸鈉而共析出硫酸鋁及硫酸鈦所形成，同時所使用的硫酸鈦量足以提供一包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁的最後支撐物；或
 - (ii)藉由混合氧化鋁與一定量的二氧化鈦所形成，其中該量係足以提供一包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁的支撐物，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準；或
 - (iii)藉由浸漬具有鈦化合物的氧化鋁粉末所形成，其中該鈦化合物的量足以提供一包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁的支撐物，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該支撐物係在溫度範圍約 980°C 至約 1040°C 下鍛燒。
- 5.一種觸媒支撐物，其包含一具有少於 5 重量%的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，以該總二氧化鈦氧化鋁為基準，該支撐物具有範圍約 0.7 至約 1.2 立方公分/克之總孔洞體積，及孔洞體積分佈使得多於 40%的總孔洞

體積具有直徑大於 200 埃的孔洞，約 30%或較多的總孔洞體積具有約 200 埃至約 500 埃範圍內的孔洞，及多於 10%的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃的孔洞。

- 6.如申請專利範圍第 5 項之支撐物，其中存在於該二氧化鈦氧化鋁中的二氧化鈦量係範圍約 2.5 至約 4.0 重量%的二氧化鈦量，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。
- 7.如申請專利範圍第 5 項之支撐物，其中該支撐物包含至少 90 重量%具有氧化鋁 R 值約 0.4 至約 1.7 的二氧化鈦氧化鋁，其中 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度間的比率。
- 8.如申請專利範圍第 5 項之支撐物，其中該支撐物之孔洞體積分布係選自由下列所組成的群組：

約 50%至約 90%的總孔洞體積係具有直徑大於 200 埃之孔洞、約 30%至約 80%的總孔洞體積係具有直徑約 200 至約 500 埃的孔洞、多於 15%的總孔洞體積係具有孔洞直徑大於 1000 埃的孔洞、及其組合。

- 9.一種製備觸媒之方法，其中該觸媒係用於在氫化處理方法中使含金屬重質烴餾分之氫化去金屬化具有高活性及穩定性，該方法包括以一包含至少一種催化劑或催化劑前驅物的水溶液來浸漬一多孔壓出支撐物，其中該催化劑或該催化劑前驅物包含：

(I) 至少一種選自週期表第 6 族的金屬；及

(II) 至少一種選自由週期表第 9 族金屬、週期表第

10 族金屬、及其組合所組成之群的金屬；及可選擇包含的磷，

該催化劑或催化劑前驅物可熱轉換成金屬氧化物；之後，乾燥及鍛燒所產生之經浸漬的支撐物以提供一經支撐的觸媒，其中該支撐物已藉由如申請專利範圍第 3 項之方法製備。

10. 一種在重質烴之氫化去金屬化中具有改良的活性及穩定性之觸媒，其包含：

(a) 一包含具有少於 5 重量%的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁之壓出的氧化鋁支撐物，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準；及

(b) 一催化劑或催化劑前驅物，其包含一選自於由週期表第 6 族金屬、週期表第 9 族金屬、週期表第 10 族金屬、及其組合所組成之群的金屬；及可選擇包含的磷；

其中該支撐物具有表面積範圍約 50 至約 150 平方公尺/克，及總孔洞體積在每克約 0.7 至約 1.2 立方公分的範圍內，其中多於 40% 的總孔洞體積具有直徑大於 200 埃的孔洞，約 30% 或較多的總孔洞體積具有約 200 埃至約 500 埃的範圍內的孔洞，及多於 10% 的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃的孔洞。

11. 如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中該經鍛燒的支撐物包含二氧化鈦氧化鋁，其包含至少 90 重量%具有 R 值約 0.4 至約 1.7 的氧化鋁，其中 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處的 X 射

線繞射波峰之積分強度間的比率。

- 12.如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中該至少一種催化劑或催化劑前驅物包含一選自於由鈷、鎳、鉬、及其組合所組成之群的金屬；及可選擇包含磷。
- 13.如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中該支撐物的孔洞體積分布係選自由下列所組成的群組：約 50%至約 90%的該支撐物的總孔洞體積係具有直徑大於 200 埃的孔洞、約 30%至約 80%的總孔洞體積係具有直徑約 200 至約 500 埃的孔洞、多於 15%的該支撐物的總孔洞體積係具有孔洞直徑大於 1000 埃的孔洞、及其組合。
- 14.如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中該支撐物已在溫度範圍約 960°C 至約 1050°C 下被鍛燒。
- 15.如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其包含共析出的二氧化鈦氧化鋁。
- 16.一種用於含金屬、硫、及微殘碳之至少一種的重質烴進料之氫化處理以減少該金屬、硫、及微殘碳之至少一種的含量或移除其至少一種的方法，該方法包括使該重質烴進料與如申請專利範圍第 10 項之觸媒在氫化處理製程條件下接觸，該條件包含反應溫度範圍約 300°至約 450°C，氫壓力約 25 至約 200 巴，H₂：油比率範圍約 150 至約 1500 Nl/l，及空間速度約 0.1 至 5 小時⁻¹。
- 17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該重質烴進料包括一選自於由鎳、釩及其組合所組成之群的金屬。