201542802

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201542802 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：103140306 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl.： *C10G65/00 (2006.01)* *B01J27/19 (2006.01)*
B01J35/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/25 美國 61/908,334

(71)申請人：蜆殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V. (NL)
荷蘭

(72)發明人：吉娜司塔 僑斯安 瑪莉 蘿絲 GINESTRA, JOSIANE MARIE-ROSE (US)；薛爾伍德 大衛 愛德華 SHERWOOD, DAVID EDWARD (US)；寇瑪爾 大衛 安德魯 KOMAR, DAVID ANDREW (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

用於重烴進料之微碳殘留物之催化轉化方法及使用於其中之低表面積催化劑組合物

A PROCESS FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF MICRO CARBON RESIDUE CONTENT OF HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS AND A LOW SURFACE AREA CATALYST COMPOSITION FOR USE THEREIN

(57)摘要

本發明係關於一種經改良之用於重烴進料之微碳殘留物內容物之氫轉化方法，該方法利用特別可用於此等進料之微碳殘留物之轉化之催化劑組合物。該催化劑組合物係一種低表面積組合物，其另外具有明確界定的孔隙結構，其組合可增進其微碳殘留物轉化性質。

An improved process for the hydroconversion of micro carbon residue content of heavy hydrocarbon feedstocks by the use of a catalyst composition that is especially useful in the conversion of micro carbon residue of such feedstocks. The catalyst composition is a low surface area composition that further has a specifically define pore structure the combination of which provides for its enhance micro carbon residue conversion property.

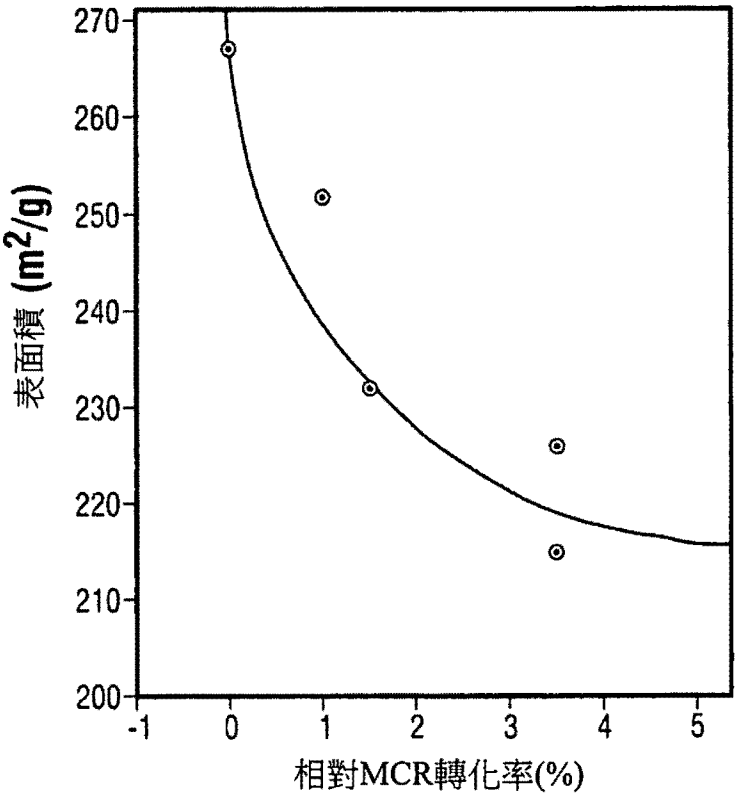


圖1

201542802

發明摘要

※ 申請案號：103140306

※ 申請日：103.11.20

C10G65/00(2006.01)
B01J27/19(2006.01)
B01J35/10(2006.01)

※IPC 分類：B01J

【發明名稱】

用於重烴進料之微碳殘留物之催化轉化方法及使用於其中之低表面積催化劑組合物

A PROCESS FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF MICRO CARBON RESIDUE CONTENT OF HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS AND A LOW SURFACE AREA CATALYST COMPOSITION FOR USE THEREIN

【中文】

本發明係關於一種經改良之用於重烴進料之微碳殘留物內容物之氫轉化方法，該方法利用特別可用於此等進料之微碳殘留物之轉化之催化劑組合物。該催化劑組合物係一種低表面積組合物，其另外具有明確界定的孔隙結構，其組合可增進其微碳殘留物轉化性質。

【英文】

An improved process for the hydroconversion of micro carbon residue content of heavy hydrocarbon feedstocks by the use of a catalyst composition that is especially useful in the conversion of micro carbon residue of such feedstocks. The catalyst composition is a low surface area composition that further has a specifically define pore structure the combination of which provides for its enhance micro carbon residue conversion property.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【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

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】

用於重烴進料之微碳殘留物之催化轉化方法及使用於其中之低表面積催化劑組合物

A PROCESS FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF MICRO CARBON RESIDUE CONTENT OF HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS AND A LOW SURFACE AREA CATALYST COMPOSITION FOR USE THEREIN

本非臨時申請案主張2013年11月25日申請之美國臨時申請案第61/908,334號之權利，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中。

本發明係關於一種用於重烴進料之微碳殘留物(「MCR」)內容物之催化轉化方法及可用作用於重烴進料之MCR內容物之催化轉化之催化劑之低表面積組合物。

現在正在努力尋找可適宜地用於重烴進料之加氫處理之經改良催化劑組合物。當用於重烴進料之加氫處理中時，除其催化活性具有高度穩定性以外，此等催化劑之期望性質係提供包含在重烴進料中之MCR之高水平轉化。美國專利案第5616530號(Sherwood, Jr.等人)中揭示一種用於重烴進料之加氫處理中之浸漬氧化鋁載催化劑組合物。該催化劑包括經VIII族金屬(例如鎳)及VIB族金屬(例如鉬)浸漬之氧化鋁載體，且具有指定孔隙尺寸分佈。該催化劑之孔隙尺寸分佈使得總孔隙體積之50%至62.8%係以直徑為55至115 Å之微孔存在，且總孔隙體積之20%至30.5%係以直徑大於約250 Å之大孔存在。總孔隙體積之約18%至24%係以直徑為500至10,000 Å之大型大孔存在。該催化劑之金

屬負載包括量為2.5至6重量%之非鈷VIII族金屬氧化物及量為14.5至24重量%之VIB族金屬氧化物。

美國專利案第5498586號(Dai及Sherwood, Jr.)中揭示一種用於重烴進料之加氫處理中之催化劑組合物，其基本上由帶有3至6重量%之VIII族金屬氧化物、14.5至24重量%之VI-B族及0至6重量%之氧化磷之多孔氧化鋁載體組成。該催化劑具有0.5至0.75立方厘米/公克(cc/g)之總孔隙體積及指定孔隙尺寸分佈。該催化劑之孔隙尺寸分佈使得總孔隙體積之63%至78%係以直徑為55至115 Å之微孔存在，總孔隙體積之0.12 cc/g至0.16 cc/g係以直徑大於160 Å之大型孔隙存在，且總孔隙體積之11%至18%係以直徑大於約250 Å之大孔存在。該催化劑之總表面積為240平方米/公克(m^2/g)至310 m^2/g。

美國專利案第6387248號(Sherwood, Jr.等人)揭示一種表面積相對低的催化劑組合物，其具有指定孔隙尺寸分佈，且係由共混煉氧化鋁、VIII族金屬鹽及VIB族金屬鹽製得，並形成經歷相對低溫熱液煅燒(hydrothermal calcination)之混合物擠出物。熱液煅燒係在空氣及蒸汽之氣氛及約1000°F至1150°F之溫度下進行。該催化劑包含約1.1至約6重量%氧化鎳及約5至約24重量%氧化鉬。該催化劑之孔隙尺寸分佈使得總孔隙體積之約20%係呈直徑小於約100 Å之微孔，總孔隙體積之至少約34%係呈直徑在約100 Å至200 Å範圍內之微孔，且總孔隙體積之約26%至46%係以直徑大於或等於200 Å之中孔存在。該催化劑具有150至240 m^2/g之總表面積。

美國專利案第8372268號(Ginestra等人)揭示表面積適度高的組合物，其可用於微碳殘留物之轉化且具有指定孔隙分佈及金屬負載。該組合物係藉由共混煉氧化鋁粉末、鎳化合物、鉬化合物與水或酸，以得到經聚結及煅燒之共混煉混合物而製得。該催化劑組合物具有在240 m^2/g至360 m^2/g範圍內之相對高總表面積，其係由氮BET法測

定。該催化劑之孔隙結構使得其總孔隙體積之50%至80%係以直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存在，且總孔隙體積之11%至30.5%係以直徑大於或等於250 Å之孔隙存在。

美國專利案第8372268號係以引用的方式併入本文中。

希望特定加氫處理製程及催化劑提供重烴進料之焦化前驅體(典型地稱其為「微碳殘留物」或MCR)之高轉化率，以便防止或減少下游工藝設備之積垢並提供其他益處。

已發現，當用於重烴進料之加氫處理之製程中，以轉化或減少MCR內容物時，本發明催化劑顯著地提高MCR轉化率，其係超過類似的先前技術催化劑。若在此等製程中使用本發明催化劑，則可顯著提高MCR轉化率。

因此，本發明組合物係一種在含有大量微碳殘留物之重烴進料之氫轉化中具有特別有用性質之催化劑。該催化劑組合物包括共混煉混合物之煅燒微粒，其中該共混煉混合物包含鉬組分、鎳組分、僞勃姆石粉末及無機酸，且其中該煅燒微粒係在使得其具有明確界定的物理性質之條件下製得，該等物理性質包括：(a)大於160 m^2/g且小於240 m^2/g之總表面積；(b)在85 Å至120 Å範圍內之中值孔隙直徑；(c)該煅燒微粒之總孔隙體積之5%至30%係呈孔隙直徑為250 Å或更大之大孔；及(d)該煅燒微粒之總孔隙體積之不多於60%係在其直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙內。

本發明催化劑組合物可用於重烴進料之氫轉化方法中，其中該方法包括：在適宜氫轉化條件(諸如沸騰床渣油(resid)轉化條件)下使該重烴進料與該催化劑組合物接觸。

本發明之另一態樣包括一種用於使重烴進料之MCR內容物之至少一部分轉化得到具有經減少MCR內容物之產物之方法，其中該方法包括使該重烴進料與催化劑在MCR轉化方法條件下接觸及得到該

產物，其中改良之處包括：藉由在該方法中使用共混練混合物之煅燒微粒作為該催化劑而提高該重烴進料之該MCR內容物之轉化率，該共混練混合物包含鉬組分、鎳組分、偽勃姆石(pseudo-boehmite)粉末及無機酸，其中該煅燒微粒係在使得其具有明確界定的物理性質之條件下製得，該等物理性質包括：(a)大於160 m^2/g且小於240 m^2/g之總表面積；(b)在85 Å至120 Å範圍內之中值孔隙直徑；(c)該煅燒微粒之總孔隙體積之10%至30%係呈孔隙直徑為250 Å或更大之大孔；及(d)該煅燒微粒之總孔隙體積之不多於60%係在其直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙內。

【圖式簡單說明】

圖1係各比較及本發明催化劑組合物之表面積成由各組合物所提供之MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。

圖2係各比較及本發明催化劑組合物總孔隙體積中包含在其直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙中之百分比成各組合物所提供之MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。

圖3係比較及本發明催化劑組合物之總孔隙體積中包含在其直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之百分比成各組合物所提供之MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。

本發明催化劑組合物尤其可用於重烴進料之氫轉化。當用於重烴進料之氫轉化中時，相對於先前技術或比較催化劑組合物，本發明催化劑組合物具有針對重烴進料之微碳殘留物(MCR)內容物之轉化之高活性。

本發明催化劑組合物之一特徵在於，其係藉由(例如)對組成催化劑組合物之組分之共混煉混合物實施擠出、擠壓或球化技術而形成之煅燒顆粒，諸如聚結顆粒。共混煉混合物之組分可包含偽勃姆石粉末(其較佳係藉由兩步驟沉澱製程或本文所述方法製得)、鎳化合物、鉬

化合物及視情況之磷或催化劑細粉或者兩者，或基本上由其組成。

在共混煉混合物之製備中，無機酸(其較佳係呈水溶液)亦與該等組分共混煉，並包括其作為該共混煉混合物之組分。在控制本發明催化劑之最終煅燒微粒之物理性質方面，無機酸之選擇、共混煉混合物之pH之控制及包含在該共混煉混合物中之水之總量之控制均係重要參數，且提高其MCR轉化率特性。

本發明之另一重要(若非必要)特徵在於，其具有相對低鉬含量，但具有高的鎳對鉬重量比(計算為NiO/MoO_3，無論其實際形式如何)。

本發明催化劑另外具有相對低表面積及明確界定的孔隙尺寸分佈，其與催化劑組合物之其他特徵一起可有助於其較其他先前技術催化劑組合物提高MCR轉化率之催化性質。出乎意料地，相對低表面積在臨界範圍內之特定特徵可有助於使催化劑組合物具有顯著提高的MCR轉化能力。

本發明催化劑組合物將具有明確界定的孔隙尺寸分佈，其特徵為結構係雙峰，且具有相對低表面積。據信，催化劑組合物之特定孔隙結構與低表面積之組合提高該催化劑之MCR轉化特性。

因此，正是催化劑組合物之低表面積在極為具體且定義狹窄的範圍內連同雙峰孔隙分佈使得本發明催化劑具有獨特催化性質。雙峰孔隙分佈包括該催化劑之總孔隙體積中大部分包含在大孔內及總孔隙體積中特定大部分包含在明確界定之孔隙直徑範圍內。

本發明催化劑組合物係非浸漬催化劑，因為其並非出於將活性金屬組分併入其中之目的藉由對預成型載體材料進行液相浸漬而製得。相反，本發明催化劑組合物係催化劑組合物之主要組分之共混煉混合物，其中該共混煉混合物已在氣體氣氛(諸如空氣)(未向該氣體氣氛添加大量蒸汽)中於相對高煅燒溫度下進行煅燒。實際上，本發明催化劑組合物之重要特徵在於其包含其組分之共混煉混合物。

對催化劑組合物之主要組分進行共混煉提供若干優於藉由浸漬法製備催化劑之益處。此等益處之一者在於，共混煉催化劑組合物之製法比浸漬催化劑更經濟；因為製造共混煉催化劑不需要製造浸漬催化劑所需之若干製造步驟。例如，浸漬催化劑需要形成載體顆粒，其通常亦必須在其浸漬金屬之前進行煅燒。一旦該載體浸漬金屬，其通常進行第二次煅燒。

另一方面，本發明共混煉催化劑組合物既不需要浸漬步驟，亦不需要製備載體顆粒。共混煉催化劑組合物之另一益處在於共混煉可在一定程度上促進本發明催化劑組合物之某些有益性質。共混煉藉由助長金屬與氧化鋁間之不同相互作用達成此目的，從而使所得催化劑具有較佳穩定性，且因此在沸騰床服務中具有較高性能。

共混煉步驟亦可如下方式經控制，以有助於提供具有如本文詳述為重要之所需物理及孔隙結構性質之最終煅燒聚結物或顆粒。

鉬組分係以大於或等於5重量%之量且以小於13重量%之量存在於催化劑組合物之煅燒聚結物中。希望該鉬組分係以6重量%至12重量%之範圍之量存在於該煅燒聚結物中。然而，該鉬組分較佳係以在7.5重量%至11重量%範圍內，更佳在8重量%至11重量%範圍內，及最佳8.5重量%至11重量%範圍內之量存在於該煅燒聚結物中。此等重量百分比(重量%)均係基於該煅燒聚結物之總重量(亦即該總重包括該催化劑組合物之所有個別組分之總和，包括載體材料、金屬及任何其他組分)，且假定該鉬組分係以氧化物形式(亦即MoO_3)存在，而無論其實際形式如何。

鎳組分係以使得鎳組分對鉬組分之重量比為至少0.25之量存在於催化劑組合物之煅燒聚結物中，其中該重量比係假定鎳及鉬組分各係呈其各別氧化物形式而計算(亦即，NiO/MoO_3之重量比)，而無論其實際形式如何。希望該重量比係在0.25至0.8之範圍內。較佳地，該煅燒

聚結物中所含鎳組分對鉬組分之重量比係在0.27至0.52之範圍內，最佳地，該重量比係0.3至0.42。

該催化劑組合物亦可包括磷組分。該磷組分在該催化劑組合物中之量可係於或約0.0重量%至或約6重量%(2.63重量%元素磷)之範圍內。通常，該磷組分係以0.5重量%(0.22重量%元素磷)至5重量%(2.19重量%元素磷)，及最通常0.75重量%(0.33重量%元素磷)至4重量%(1.75重量%元素磷)之量存在於催化劑組合物中。此等重量百分比(重量%)均係基於該催化劑組合物之總重，且假定該磷組分係以氧化物形式(亦即P_2O_5)存在，而無論其實際形式如何。

如本文別處所述，本發明催化劑組合物具有相對低總表面積，其係藉由氮BET法測定。本發明催化劑組合物之出乎意料特徵在於，儘管其總表面積低，但該催化劑組合物較其他先前技術催化劑提高MCR轉化率特性。

如本文先前所述，據信，本發明催化劑之相對低表面積(定義在狹窄表面積範圍內，以平方米/公克(m^2/g)計，其係藉由氮氣吸附BET法測定)連同本發明催化劑之雙峰孔隙結構之組合使該催化劑具有出乎意料的性能益處。雙峰孔隙結構包括總孔隙體積中大部分包含在大孔內及總孔隙體積中大且明確界定的範圍之部分包含在較小孔隙中，從而提供該催化劑之雙峰孔隙分佈。

如本說明書中所使用之術語，大孔係催化劑組合物中彼等孔隙直徑等於或大於250 Å之孔隙，其係藉由本文所引用之標準汞滲測孔法測定。

本發明之一重要特徵在於，表面積之臨界上限係小於約240 m^2/g。表面積之實際下限係大於約160 m^2/g。本發明之總表面積之期望範圍係約190 m^2/g至或238 m^2/g，且更佳範圍係自或約195 m^2/g至或約235 m^2/g。最佳地，總表面積係在200 m^2/g至230 m^2/g範圍內。

本發明催化劑之一屬性在於，其具有相對低表面積，特別係在與US 8372268之催化劑比較時。該特性係本發明之尤其重要的特徵。

本發明之低表面積特性可進一步及更特地地藉由催化劑孔隙所提供之表面積分佈定義。本發明催化劑之總表面積中藉由其孔隙直徑小於或等於75 Å之孔隙提供之部分係該總表面積之大部分。

該表面積分佈將如下測定：藉助任何合格儀器(諸如Micromeritics ASAP-2400儀器)，運用Barret、Joyner及 Halenda(BJH)法由實驗等溫線(其使用孔隙填充卡爾文(Kelvin)模型)計算孔隙尺寸分佈。

本發明催化劑之總表面積中藉由其直徑小於或等於75 Å之孔隙提供之部分可在15%至40%之範圍內。然而，相對於孔隙直徑大於75 Å之孔隙而言，較佳最小化該部分。因此，該部分可在18%至35%之範圍內，但更佳地，其係在總表面積之20%至30%之範圍內。應注意，總表面積之該部分係藉由在中值孔隙直徑範圍之下限內(其係由N_2解吸附測定)或甚至在中值孔隙直徑範圍之外且以下之孔隙定義。本文別處論述此等中值孔隙直徑。

如之前所述，據信，當用於重烴進料之氫轉化中時，該催化劑組合物具有相對低總表面積及明確界定的孔隙結構，連同該催化劑組合物之其他特徵一起提高MCR轉化率及有助於其提供提高MCR轉化率之能力。

該催化劑組合物之孔隙結構應使得該催化劑之總孔隙體積之不超過約65%係作為直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存在。已發現，該催化劑組合物之MCR轉化率特性之漸進式改良係藉由將其總孔隙體積中包含在直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙中之百分比降低至某較低範圍來提供，但此降低提供之益處具有侷限。希望該催化劑之總孔隙體積之不超過60%係作為直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存

在，但更有利地，總孔隙體積之該比例係小於55%。

該催化劑之總孔隙體積中包含在直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙中之比例之下限應大於30%，及較佳大於35%，或更佳大於40%。

本發明催化劑之MCR轉化率特性之較顯著改良可藉由控制其總孔隙體積中包含在直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之比例來實現。

應瞭解，本發明催化劑之總孔隙體積中包含在其孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之比例存在臨界上限，以便有助於提供或賦予該催化劑之經改良或提高的MCR轉化率性質。該上限係小於該催化劑之總孔隙體積之約49%。希望該催化劑之總孔隙體積之自或約10%至或約45%係包含在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中。較佳地，總孔隙體積之15%至40%將包含在直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中，及更佳地，總孔隙體積之15%至38%或20%至35%係包含在具有此等直徑之孔隙中。

本發明催化劑之一特徵在於，其總孔隙體積中在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之部分係小於其總孔隙體積中在孔隙直徑在100 Å至150 Å範圍內之孔隙中之部分。因此，總孔隙體積中包含在孔隙直徑在100 Å至150 Å範圍內之孔隙中之大部分係在20%至60%，較佳25%至55%及最佳30%至50%範圍內。

該催化劑另外應包括總孔隙體積中之5%至30%係作為直徑大於或等於250 Å之孔隙存在，或該催化劑之總孔隙體積之6%至28%係作為直徑大於或等於250 Å之孔隙存在。總孔隙體積中作為直徑大於或等於250 Å之孔隙存在之百分比較佳在7%至25%，及最佳8%至22%之範圍內。

該催化劑組合物之總孔隙體積通常係至少0.6 cc/g，且通常係在0.6 cc/g至1.1 cc/g範圍內。更通常地，總孔隙體積係在0.65 cc/g至1.05

cc/g範圍內，且最通常地，其係在0.7 cc/g至1 cc/g範圍內。

據認為，本發明催化劑為提供或有助於其提高MCR轉化率特性所必要之另一性質係與其中值孔隙直徑有關。已發現，中值孔隙直徑存在一個不能再藉由中值孔隙直徑之漸進式增加獲得催化劑MCR轉化率特性之漸進式改良之下限。中值孔隙直徑之該下限(其係由壓汞法測定)係大於約82.5 Å，且該催化劑之中值孔隙直徑之實際上限似乎不超過120 Å。本發明催化劑較佳具有在85 Å至120 Å範圍內之中值孔隙直徑。甚至更佳地，中值孔隙直徑係在87.5 Å至115 Å，及最佳90 Å至110 Å之範圍內。

如本說明書全文中所使用，術語「中值孔隙直徑」意指總表面積之50%係見於較小直徑之孔隙中且總表面積之50%係見於較大直徑之孔隙中之孔隙直徑，其中表面積分佈係得自氮解吸附數據或壓汞法數據，視具體情況而定。

因此，本發明催化劑之中值孔隙直徑亦可以其數值表徵，該等數值係由N_2解吸附法測量，其係在本文別處定義。

本發明催化劑之中值孔隙直徑(由N_2解吸附法測量)可在70 Å至105 Å之範圍內。更希望MPD係在80 Å至100 Å之範圍內，但較佳地，其係在82.5 Å至98 Å及更佳85 Å至95 Å之範圍內，應理解，該段落中所述數值係由N_2解吸附測量法測定。該中值孔隙直徑可在本文中稱為氮中值孔隙直徑，以與藉由壓汞法測定之中值孔隙直徑區分開。

本文提及催化劑組合物之孔隙尺寸分佈及孔隙體積係指彼等由汞滲測孔法測定之性質。該催化劑組合物之孔隙尺寸分佈之測量係藉由任何可在大氣壓與約60,000 psi間之壓力範圍中工作之適宜汞孔隙率計，利用130°之接觸角，以474達因/cm之汞表面張力在25℃下進行。將孔隙體積定義為利用壓汞法在介於大氣壓與約60,000 psia之壓力之間所測量之總體積。

在本發明催化劑組合物之共混煉混合物中，起始材料或組分包括氧化鋁粉末、鎳化合物及鉬化合物。該等起始組分除包括上述氧化鋁、鎳及鉬及水或酸或者二者之外，亦可包括磷化合物或催化劑細粉或二者。

該鎳化合物可作為鎳鹽之水溶液引入該共混練混合物中。該鉬化合物亦可作為鉬鹽之水溶液引入該共混練混合物中。

使該等共混練混合物形成顆粒如擠出物，然後在特定範圍內之煅燒溫度下於空氣中加以煅燒，從而得到最終催化劑組合物。據信，該共混煉可提供催化或物理或兩種性質明顯優於藉由不同方法(諸如例如藉由浸漬)所製備之其他加氫處理催化劑之最終催化劑。

術語「共混練」在本說明書中廣義地用以表示將至少所列舉起始材料混合在一起，以形成一種個別組分之混合物，其較佳係實質上均勻或均質。希望該術語範圍足夠廣泛，以包括混合起始材料，以得到呈現使其可藉由任何已知擠出法擠出或形成擠出物顆粒之性質之膏狀物。

該術語「共混煉」亦意欲涵蓋混合起始材料，以得到較佳實質上均質且可藉由熟習此項技術者所知之任何方法(包括(但不限於)模塑、壓錠、壓製、製粒、擠壓及滾磨)聚結成成型顆粒(諸如擠出物、球狀體、丸粒或片狀物、柱狀物、不規則擠出物或僅為鬆散黏結的聚結物或聚集體)混合物。使該混合物聚結之較佳方法係藉由擠壓形成擠出物顆粒，其通常具有在0.3969 mm (1/64英寸)或0.79375 mm (1/32英寸)至12.7 mm (½英寸)範圍內之直徑及0.2至10或甚至更高之長度對直徑比。

因此，共混煉混合物可藉由熟習此項技術者所知之任何方法或方式形成，包括(但不限於)使用適宜類型之固體混合機器，如碾式混合機(其係分批型或連續型)及衝擊式混合機，及使用此等適宜類型之

分批式或連續式混合機混合固體及液體或形成可擠壓之膏狀混合物。

用於製備該共混煉混合物之起始材料可在適當地使該共混煉混合物均質化所必要之任何適宜時間段期間進行混合。一般而言，摻合時間可係於上至12或更多個小時之範圍內。典型地，摻合時間係於0.1小時至3小時之範圍內。

該混合步驟較佳包括混煉，其提供均質可擠出膏狀物。該混煉包括將氧化鋁粉末顆粒碎成較小尺寸並以所需量破碎，以提供具有如本文所詳述之獨特孔隙結構特徵之本發明催化劑。

另外，應注意，酸、包含在各成分中之水及添加至該混合物中之游離水之量全部係影響本發明催化劑之最終孔隙結構特徵之參數。此等參數係在經控制以使本發明催化劑具有新穎特性及特徵之參數中。

混煉時間更通常係控制在0.16小時至2小時之範圍內。該混煉時間亦可影響本發明催化劑之最終性質，且係可經控制以使本發明催化劑具有新穎孔隙結構特徵之製備參數中之一者。

控制用於製備該共混煉混合物之酸、水及時間之量，以使本發明催化劑具有如本文所述自獨特性質。

另外，應注意，本發明催化劑之性質亦可受到起始勃姆石之特性之影響。下文描述該勃姆石材料。

用於形成該共混練混合物之氧化鋁粉末組分包括氧化鋁之顆粒。該氧化鋁較佳主要係呈偽勃姆石結晶形式($Al_2O_3 \cdot xH_2O$，其中x係介於x=1之勃姆石與x=3之三水鋁石之間的中間值)，具有約20重量%至30重量%水含量。

用於製備該共混煉混合物之勃姆石粉末應具有良好可分散性。可分散性係勃姆石顆粒容易在混煉步驟期間破碎成較小顆粒之能力。在已於標準時間及溫度條件下煅燒後，該勃姆石可以其孔隙體積、中

值孔隙直徑及表面積表徵。

寬範圍之勃姆石粉末可適宜地用作製備該共混煉混合物之起始材料。然而，該起始勃姆石粉末之性質會影響為獲得本發明催化劑之新穎孔隙結構特性所需之混煉時間、混合酸含量及混水分含量之混合及混煉條件。

將未經煅燒之勃姆石粉末而非其他各種相之氧化鋁(諸如γ-氧化鋁)用作起始材料，因為對該共混煉混合物可進行煅燒之煅燒溫度存在實際限制。該溫度限制係由於存在包含在該共混煉混合物中之共混煉金屬而引起。煅燒溫度之上限係在1550°F附近。若使用勃姆石粉末，則在煅燒該共混煉混合物時可使用比使用替代性氧化鋁相所需更低之煅燒溫度，且仍使本發明催化劑具有相對低表面積及相對高中值孔隙直徑之獨特特性。

可用作製備本發明催化劑之共混煉混合物之組分之尤佳偽勃姆石粉末係藉由所謂兩步驟沉澱製程所製備之粉末。該製備方法係更詳細地描述於美國專利案第7790652號中，該專利案係以引用的方式併入本文中。

相關技術中描述眾多其他用於製備偽勃姆石粉末之方法，但據信，藉由該兩步驟沉澱製程所製備之粉末可具有使其尤其適用於製備該共混煉混合物及有助於提高衍生自該共混煉混合物之本發明催化劑之MCR轉化率特性之特定性質或物理特性。

該兩步驟沉澱製程之第一步驟包括藉由在第一沉澱區內以受控方式混合至少一種選自鋁酸鈉、鋁酸鉀、氨、氫氧化鈉及氫氧化鉀組成之群之鹼性化合物之第一鹼性水溶液及至少一種選自硫酸鋁、氯化鋁、硝酸鋁、硫酸、鹽酸及硝酸組成之群之酸性化合物之第一酸性水溶液以形成氧化鋁之第一水性漿液。混合該第一鹼性水溶液及該第一酸性水溶液要求該第一鹼性水溶液之鹼性化合物或該第一酸性水溶液

之酸性化合物或此等溶液之鹼性化合物及酸性化合物兩者係含鋁化合物。例如，該第一鹼性水溶液之為含鋁化合物之鹼性化合物係鋁酸鈉或鋁酸鉀，且該第一酸性水溶液之為含鋁化合物之酸性化合物係硫酸鋁或氯化鋁或硝酸鋁。

該第一鹼性水溶液及該第一酸性水溶液係以使得將所得第一水性漿液之第一pH維持在約8至約11，較佳8.5至10.5之範圍內之比例混合在一起。該第一鹼性水溶液及該第一酸性水溶液亦係以使得提供第一水性漿液之量混合在一起，該第一水性漿液包含在由該兩步驟沉澱製程所製得之總氧化鋁之約25重量%至約35重量%範圍內之氧化鋁之第一所需量。該第一沉澱區內及進行該混合步驟之溫度係維持或控制在約20℃至約40℃，較佳25至30℃範圍內之第一水性漿液溫度下。

當已在第一步驟中形成第一所需量之氧化鋁時，隨後使所得第一水性漿液之溫度自該第一水性漿液溫度增加至經溫度調整之第一水性漿液溫度，該溫度係在約45℃至約80℃，較佳50至65℃範圍內。該第一水性漿液之此溫度增加可藉由在其係包含在該第一沉澱區內時或當將其轉移至第二沉澱區中時或在將其已轉移至第二沉澱區中時及在其係包含在第二沉澱區內時加熱該第一水性漿液完成。較佳在其係包含在該第一沉澱區內時將該第一水性漿液加熱至經溫度調整之第一水性漿液溫度。

該兩步驟沉澱製程之第二步驟可在該第一沉澱區中或在第二沉澱區中進行。較佳將已經加熱至經溫度調整之第一水性漿液溫度的該第一水性漿液轉移至第二沉澱區，在其中進行該兩步驟沉澱製程之第二步驟。將該第一水性漿液轉移至獨立的第二沉澱區及進行該兩步驟沉澱製程之第二步驟之該較佳實施例容許更佳地控制得自該兩步驟沉澱製程之最終氧化鋁產物之性質，且其提供具有經改善之所需物理性質之最終氧化鋁產物，從而使其適合用於氧化鋁載體材料中。

因此，第二水性漿液係藉由以受控方式且較佳在第二沉澱區內以經溫度調整之第一水性漿液混合至少一種選自鋁酸鈉、鋁酸鉀、氨、氫氧化鈉及氫氧化鉀組成之群之鹼性化合物之第二鹼性水溶液及至少一種選自硫酸鋁、氯化鋁、硝酸鋁、硫酸、鹽酸及硝酸組成之群之化合物之第二酸性水溶液形成。混合該第二鹼性水溶液及該第二酸性水溶液要求該第二鹼性水溶液之鹼性化合物或該第二酸性水溶液之酸性化合物或此等溶液之鹼性化合物及酸性化合物兩者係含鋁化合物。例如，該第二鹼性水溶液之為含鋁化合物之鹼性化合物係鋁酸鈉或鋁酸鉀，且該第二酸性水溶液之為含鋁化合物之酸性化合物係硫酸鋁或氯化鋁或硝酸鋁。

在該兩步驟沉澱製程之第二步驟中，該第二鹼性水溶液及該第二酸性水溶液係以使得提供第二pH在約8.5至10.5，較佳8.5至9範圍內之第二水性漿液之量及比例與該第一水性漿液混合。同樣，該第二鹼性水溶液及該第二酸性水溶液係以使得形成殘餘量之由兩步驟沉澱製程製得之氧化鋁之量與該第一水性漿液混合。進行該添加步驟之溫度經維持或控制，以使得第二水性漿液溫度係在約45℃至約80℃，較佳50至65℃範圍內。基於進行煅燒之氧化鋁沉澱物計，最終第二水性漿液中之氧化鋁濃度應使得其總重量之約4重量%至約8重量%係氧化鋁(Al_2O_3)。較佳地，最終第二水性漿液包含6重量%至6.5重量%氧化鋁(基於煅燒)。

至少一部分包含在該第二水性漿液中之氧化鋁係藉由熟習此項技術者所知之任何適宜方法或方式由此回收。適宜地，按照熟習此項技術者所知之方法，該第二水性漿液之最終氧化鋁經過濾並以任何適宜溶劑(例如水)清洗，以自濾餅移除水溶性污染物，諸如鈉、硫酸鹽、氯化物等。該經清洗的濾餅可直接用於製備氧化鋁載體材料或可經乾燥以產生用於製備氧化鋁載體材料之氧化鋁粉末。該濾餅可藉由

熟習此項技術者所知之任何適宜方法或方式乾燥，諸如例如盤式乾燥、帶式乾燥、快乾或噴霧乾燥。可用於提供用於形成氧化鋁載體材料之適宜氧化鋁的較佳方法係對得自第二水性漿液之氧化鋁漿液進行噴霧乾燥或快乾。

如所述，據信，該兩步驟沉澱製程中所形成之製備氧化鋁具有使其獨特地適合用作共混煉混合物及本發明催化劑之組分之特殊物理性質。該製備氧化鋁包括呈偽勃姆石形式之氧化鋁。更特定言之，該藉由兩步驟沉澱製程製得之製備氧化鋁實質上完全包含偽勃姆石，其中該氧化鋁包含至少其90重量%之偽勃姆石。

用於製備共混練混合物之鎳化合物係可藉由在如本文所定義之煅燒條件下於空氣中煅燒轉化為氧化鎳形式之任何適宜鎳化合物。可能的適宜鎳化合物包括氧化鎳、碳酸鎳、氫氧化鎳、及硝酸鎳。一種尤其適宜的鎳化合物係硝酸鎳。

用於製備共混練混合物之鉬化合物可係氧化鉬及可藉由在如本文所定義之煅燒條件下於空氣中煅燒轉化為氧化鉬形式之任何其他適宜鉬化合物。可能的適宜鉬化合物包括氧化鉬、氧化鉬水合物及鉬酸鹽。一種尤其適宜的鉬化合物係七鉬酸銨。

為幫助控制該催化劑組合物之大孔隙度(如本文別處所定義)，在本發明之一實施例中，使包含載於氧化鋁載體上之鎳、鉬及磷組分之業已製備的加氫處理催化劑(其較佳係新製或未使用的加氫處理催化劑)之細粉與形成該共混練混合物之氧化鋁粉末、鎳化合物、鉬化合物、及視情況之磷化合物、酸及水一起混合或共混練。亦可使用來自其他類型之催化劑或氧化鋁載體之細粉，包括已經完全或部分或完全未再生之使用過的加氫處理催化劑。

製備催化劑細粉之新製加氫處理催化劑可選自市售加氫處理催化劑產品(其包括典型浸漬催化劑)，或其可藉由處理本發明共混練催

化劑組合物得到。衍生出催化劑細粉之加氫處理催化劑通常具有範圍為1至35重量%(以三氧化物(例如MoO_3)計算)之VI-B族氫化金屬含量、範圍為1至10重量%(以氧化物(例如NiO)計算)之VIII族氫化金屬含量及視情況之範圍為上至10重量%(以P_2O_5計算)之磷含量。該加氫處理催化劑細粉通常具有於40 Å至150 Å範圍內之平均孔隙直徑。

為製備用於與該共混練混合物之其他組分摻合之催化劑細粉，將該材料(例如加氫處理催化劑)研磨成含催化劑顆粒之粉末，其中至少90重量%能通過40號篩之篩孔(0.420 mm之標稱篩孔)。可使用為熟習此項技術者所知並能將該材料研磨成顆粒以形成粉末之任何適宜設備來製備平均粒徑介於5與50微米之間(其中1微米=10^{-6}米)之催化劑細粉。此種設備之一實例係習知錘擊研磨機。

與該共混練混合物之其他組分混合之催化劑細粉之量係使得有助於將本發明最終催化劑組合物之大孔隙度控制在如本文所述之所需範圍內。因此，該共混練混合物中所包含之催化劑細粉之量可係於上至組成該催化劑之氧化鋁粉末及催化劑細粉之總重之50重量%之範圍內(亦即0重量%至30重量%)，以乾重計。

在本發明之其他實施例中，基於該催化劑之氧化鋁粉末及/或其他粉末之總重計，該共混煉混合物可具有1重量%至40重量%催化劑細粉，或甚至5重量%至30重量%。

亦可控制添加並混合於該共混煉混合物中之催化劑細粉之量，以引入所需量之磷或二氧化矽或者磷及二氧化矽兩者。磷或二氧化矽之引入可經控制，以便對該共混煉混合物之可擠出性或煅燒顆粒之最終孔隙結構性質無負面影響。

除前述製備參數以外，共混煉混合物之顆粒進行煅燒之條件亦可影響本發明最終煅燒顆粒之表面積及其他孔隙結構特性。藉由聚結該共混練混合物所形成之顆粒需要在適宜煅燒條件下於空氣中煅燒，

以便得到本發明之最終催化劑組合物。

煅燒條件應使得該共混練混合物及聚結物之鎳及鉬化合物轉化為氧化物形式，並提供具有如本文所述之所需物理性質之最終催化劑組合物。

較佳地，由共混練混合物所形成之聚結物之煅燒不應係熱液型煅燒，其係將該聚結物曝露至大量存在處於合理高溫下之蒸汽之空氣氣氛中。而是，該聚結物應在沒有實質或大量添加蒸汽之空氣氣氛存在下進行煅燒。

因此，該聚結物應在具有通常於標準條件下之空氣中所觀察到之濃度水平之水的空氣氣氛中進行煅燒，但不應實質添加水至加熱空氣超過空氣中自然所包含之水。

實質添加水係添加至用於煅燒聚結物之加熱空氣之水量會實質上影響本發明之煅燒聚結物或最終催化劑組合物之最終性質。

可適宜地用於煅燒共混練混合物之聚結物之空氣之實例係在60°F之溫度及1大氣壓下以水飽和之空氣。

該共混煉混合物之顆粒進行煅燒之溫度較之其他因素尤其影響煅燒顆粒之最終性質。應理解，該煅燒顆粒之所得孔隙直徑與其煅燒溫度具有直接關係，其中孔隙直徑隨著煅燒溫度增加而增加，且該煅燒顆粒之所得表面積與其煅燒溫度具有相反關係，其中表面積隨著煅燒溫度增加而減小。

亦可影響提供具有獨特性質之煅燒顆粒所需之煅燒溫度之各種其他因素亦包括如上所述該共混煉混合物中之組分之類型及份量及用於其製備之設備。

較佳使用傾斜旋轉窯來煅燒該共混煉混合物之顆粒。通常該窯內之煅燒時間係在0.1小時至10小時，較佳0.2小時至8小時，及最佳0.25小時至2小時之範圍內。

可存在許多與可在一定程度上影響所需煅燒溫度之與窯煅燒爐有關之其他變量。此等變量中之一些包括窯之類型、該窯內之軸向溫度分佈、傾斜角、控制熱電偶之放置等。

考慮到上述可影響該共混煉混合物之顆粒進行煅燒所需之溫度之因素，煅燒溫度通常應超過621℃(1150°F)但小於843℃(1550°F)。煅燒溫度之較佳範圍為635℃(1175°F)至843℃(1550°F)，且煅燒溫度之更佳範圍為649℃(1200°F)至815℃(1500°F)。最佳煅燒溫度係在663℃(1225°F)至815℃(1500°F)之範圍內。

本發明之重烴進料可得自任何適宜之烴來源，包括(例如)石油原油及焦油砂烴，如萃取自焦油砂之重油。重烴進料可係石油原油或焦油砂烴之真空渣油或常壓渣油組分。重烴進料之一潛在來源係來自油砂，諸如任何彼等在加拿大許多地區所回收且已經大氣壓蒸餾及真空蒸餾撥頂者。

重烴進料可進一步包括高濃度硫及氮化合物及金屬，諸如鎳及釩。實際上，正是由於除高分子量之重烴進料之外之高濃度金屬、硫及氮化合物才使得其加氫處理如此具挑戰性。

因此，重烴進料包括衍生自原油或焦油砂烴材料或其他重烴來源之烴之混合物。該混合物中大部分重烴具有超過約343℃(650°F)之沸騰溫度。除此之外，該混合物中有一部分，較佳大部分重烴具有超過約538℃(1000°F)之沸騰溫度。較佳重烴進料具有使得至少50重量%在超過538℃(1000°F)之溫度下沸騰，及最佳至少85重量%之重烴進料在超過538℃(1000°F)之溫度下沸騰之沸騰範圍。本文所提及之沸騰範圍係由ASTM測試程序D-1160測定。重烴進料之API比重可在約0至約20之間變化，且更具體言之，API比重係於3至15之範圍，且更具體言之，4至11之範圍。

重烴進料亦可具有超過10重量%之微碳殘餘物(MCR)含量，其係

由ASTM測試法D-4530測定，且更具體言之，該MCR含量超過12重量%，及最具體言之，其超過14重量%。MCR含量之可能上限係低於40重量%。

重烴進料亦可包含硫化合物，其量使得硫在重烴進料中之濃度超過約2重量%及甚至超過3重量%。更具體言之，重烴進料中之硫濃度可係於2至10重量%、或4至10重量%之範圍。

重烴進料可進一步包含氮化合物，其量使得氮在重烴進料中之濃度超過0.1重量%及甚至超過0.2重量%。更具體言之，重烴進料中之氮濃度可係於0.2至3重量%之範圍。

如上所述，重烴進料中所包含之金屬可包括鎳或釩、或二者。重烴進料中之鎳濃度可超過10重量百萬分率(ppmw)或其可超過30 ppmw。更具體言之，重烴進料中之鎳濃度可係於10重量百萬分率(ppmw)至500 ppmw、或40至500 ppmw之範圍內。

重烴進料中之釩濃度可超過50 ppmw或其可超過100 ppmw。更具體言之，重烴進料中之釩濃度可係於50 ppmw至1500 ppmw之範圍。

本發明方法包括使重烴進料較佳在氫存在下與本發明催化劑組合物在適宜加氫處理條件下接觸。本發明方法提供重烴進料之瀝青、MCR及硫內容物之超高轉化率百分比。

雖然加氫處理操作員依據其經驗及地方習慣認識到術語「瀝青」具有不同定義，但當該術語用於本說明書及申請專利範圍中時，除非另有規定，否則其係指包含在在高於510℃(950°F)之溫度下沸騰之重烴進料之餾份中之烴分子。

將MCR之轉化率百分比定義為包含在重烴進料中並藉由氫轉化方法被轉化之MCR之重量百分比，且其可由進料中之MCR與產物中之MCR之差之比率表示，其中以所得差除以進料中之MCR，並以所得比率乘以100便得到MCR轉化率百分比。

氫轉化方法可藉由使用任何適宜反應構件或系統(包括固定床、移動床、流化床及沸騰床反應器系統)進行。雖然本發明可用作任何適宜反應器系統之一部分，但其性質使其尤其適合用於沸騰床系統中。

重烴進料與本發明氫轉化催化劑組合物接觸所處之加氫處理條件包括彼等有效提供經加氫處理的產物，較佳係有效使重烴進料之大部分MCR組分轉化之處理條件。

重烴進料與本發明氫轉化催化劑組合物接觸所處之適宜加氫處理條件可包括於300℃(572°F)至約700℃(1292°F)範圍內之氫轉化接觸溫度、於約500 psia至約6,000 psia範圍內之氫轉化總接觸壓力(其包括於約500 psia至約3,000 psia範圍內之氫分壓)、於約500 SCFB至約10,000 SCFB範圍內之每體積重烴進料加氫速率，及於約0.2 hr^{-1}至5 hr^{-1}範圍內之氫轉化液體每小時空間速度(LHSV)。

較佳氫轉化接觸溫度係於310℃(590°F)至650℃(1202°F)，及最佳316℃(600°F)至600℃(1112°F)之範圍內。

較佳氫轉化總接觸壓力係於500 psia至3,000 psia，最佳1,000 psia至2,850 psia之範圍內，其中較佳氫分壓為800 psia至2,000 psia，及最佳1,000 psia至1,850 psia。

LHSV較佳係於0.2 hr^{-1}至4 hr^{-1}，及最佳0.2 hr^{-1}至3 hr^{-1}之範圍。加氫速率較佳係於600 SCFB至8,000 SCFB，及更佳700 SCFB至6,000 SCFB之範圍。

本發明催化劑組合物之獨特性質可藉由以呈現上述經改善MCR氫轉化性質之本發明催化劑組合物置換已用於此等系統中之催化劑而顯著改良現行氫轉化處理系統之操作。

提供以下實例旨在說明本發明，而不應將其視為限制本發明之範圍。

實例1

該實例提供用於實例2中所述之催化劑製法中之偽勃姆石粉末之某些物理性質及製備該偽勃姆石粉末之方法。

該偽勃姆石粉末係利用所謂兩步驟沉澱製程商業製得，該兩步驟沉澱製程係詳細描述在美國專利案第7790652號中，該案以引用的方式併入本文中。

表1中提供用於實例2中所述製備催化劑組合物中之偽勃姆石粉末之選定性質。據信，藉以製備偽勃姆石粉末之兩步驟沉澱製程可負責提供具有某些性質之粉末，可能係由於其獨特的結晶結構或由於該粉末之其他物理特徵，其至少部分負責賦予本文所述最終催化劑組合物經改良催化性能。

表1：用於催化劑實例之偽勃姆石之性質

粉末ID	P1	P2
粉末LOI，重量%	25.4	26.6
粉末SA	298	290
粉末孔隙體積，g/cm^3	0.922	0.904
粉末MPD，Å	113	117
粉末ID，重量%	37	43

實例2

該實例2描述本發明催化劑及比較催化劑之製法，如實例4中所述測試該等催化劑之性能。

催化劑C1

藉由在碾式混合機中混合37.82份P1粉末、8.35份催化劑細粉(其包含γ-氧化鋁、MoO_3、NiO、P_2O_5)、3.22份二鉬酸銨、3.86份硝酸鎳、0.69份70%硝酸及46.07份水，並混煉35分鐘製得共混煉混合物。然後將該共混練混合物擠壓成圓柱體擠出物，使其在大約為250°F之溫度下於空氣中乾燥約4小時。此後，使該等經乾燥擠出物在1340°F

之溫度下於空氣中煅燒1小時。

催化劑C2

藉由在碾式混合機中混合37.82份P1粉末、8.35份催化劑細粉(其包含γ-氧化鋁、MoO_3、NiO、P_2O_5)、3.22份二鉬酸銨、3.86份硝酸鎳、0.69份70%硝酸及46.07份水，並混煉35分鐘製得共混煉混合物。然後將該共混練混合物擠壓成圓柱體擠出物，使其在大約為250°F之溫度下於空氣中乾燥約4小時。此後，使該等經乾燥擠出物在1400°F之溫度下於空氣中煅燒1小時。

催化劑C3

藉由在碾式混合機中混合36.13份P1粉末、8.11份催化劑細粉(其包含γ-氧化鋁、MoO_3、NiO、P_2O_5)、3.12份二鉬酸銨、3.75份硝酸鎳、0.24份70%硝酸及48.65份水，並混煉35分鐘製得共混煉混合物。然後將該共混練混合物擠壓成圓柱體擠出物，使其在大約為250°F之溫度下於空氣中乾燥約4小時。此後，使該等經乾燥擠出物在1435°F之溫度下於空氣中煅燒1小時。

催化劑C4

藉由在碾式混合機中混合36.97份P1粉末、8.29份催化劑細粉(其包含γ-氧化鋁、MoO_3、NiO、P_2O_5)、3.20份二鉬酸銨、3.83份硝酸鎳、0.59份70%硝酸及47.12份水，並混煉35分鐘製得共混煉混合物。然後將該共混練混合物擠壓成圓柱體擠出物，使其在大約為250°F之溫度下於空氣中乾燥約4小時。此後，使該等經乾燥擠出物在1435°F之溫度下於空氣中煅燒1小時。

催化劑C5

藉由在碾式混合機中混合37.58份P2粉末、8.29份催化劑細粉(其包含γ-氧化鋁、MoO_3、NiO、P_2O_5)、3.2份二鉬酸銨、3.83份硝酸鎳、0.59份70%硝酸及46.51份水，並混煉35分鐘製得共混煉混合物。

然後將該共混練混合物擠壓成圓柱體擠出物，使其在大約為250°F之溫度下於空氣中乾燥約4小時。此後，使該等經乾燥擠出物在1435°F之溫度下於空氣中煅燒1小時。

實例3

該實例3提供由有實例2中所述製法所得之催化劑之性質。

表2-催化劑之選定物理及化學性質

催化劑ID	C4	C5	C3	C2	C1	
Mo，重量%	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	
MoO_3，重量%	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	
Ni，重量%	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
NiO	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	
NiO/MoO_3比率	0.32	0.32	0.32	0.32	0.3	
P，重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
SA，m^2/g	226	215	232	252	267	
CBD，g/ml	0.542	0.54	0.471	0.544	0.55	
粉末	P1	P2	P1	P1	P1	
相對MCR轉化率%	3.5	3.5	1.5	1	0	

催化劑ID	C4	C5	C3	C2	C1	
SA之MPD，N_2解吸附法	89.1	92.3	88.6	81.2	75.2	
<60 Å之孔隙之SA%	0.14	0.13	0.15	0.19	0.26	
<75 Å之孔隙之SA%	0.29	0.26	0.29	0.39	0.51	
85 Å至115 Å之孔隙範圍之SA%	0.39	0.40	0.37	0.32	0.23	
75 Å至135 Å之孔隙範圍之SA%	0.62	0.63	0.62	0.54	0.45	
> 135 Å之孔隙之SA%	0.09	0.11	0.10	0.06	0.06	
總PV，壓Hg法，cc/g	0.81	0.73	0.95	0.78	0.78	
50至100 Å中之體積%	30.6	21.7	27.8	53.5	59.4	
55至115 Å中之體積%	51	41	56	65	67	
> 160 Å之體積%	27.3	31.3	21.4	20.1	19.5	
=> 250 Å之體積%	17.6	19.6	13.0	13.3	13.3	

<80 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.06	0.00	0.06	0.16	0.26	
90 Å至110 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.24	0.23	0.25	0.19	0.14	
80至120 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.39	0.34	0.41	0.38	0.30	
100至150 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.32	0.35	0.31	0.19	0.14	
120至160 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.14	0.16	0.13	0.08	0.07	
160至250 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.08	0.09	0.08	0.05	0.05	
> 250 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.14	0.14	0.27	0.10	0.10	
>1000 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.06	0.06	0.19	0.04	0.04	
>5000 Å之孔隙中之體積，cc/g	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	
55至115 Å之孔隙中之體積%	50.7	43.1	45	65.3	67.4	
90至110 Å之孔隙中之體積%	48.4	43.7	42.8	48.5	39.1	
SA之MPD，壓Hg法，Å	102	108	102	88	81	

實例4

該實例4描述用於測試上述實例中所述催化劑之氫轉化性能的實驗測試程序及條件。

對各催化劑組合物在重烴進料之加氫處理及氫轉化中之催化性能進行測試。用於性能測試中之重烴進料係來自Canadian Oil Sands之瀝青真空殘留物(90重量%)、重芳香油(5重量%)及重柴油(5%)之摻合物，其具有如下性質：密度為1.04 g/cc；硫含量為5.8重量%；氮含量為0.62重量%；MCR含量為17.6重量%；且瀝青含量(該實例4中將瀝青定義為彼等沸騰溫度大於524℃或975°F之烴)為81.7重量%。

該等測試係在模擬兩階段沸騰床單元中進行，該單元係由兩個得自Autoclave Engineers之連續攪拌槽式反應器(CSTR)單元組成，並

配備有以串流方式連接在一起之Robinson-Mahoney內部。各反應器負載有90 cc催化劑。

操作條件包括約2010 psi之操作壓力、421℃(790°F)之操作溫度、每cc催化劑每小時約0.4 cc進料之液體每小時空間速度，及約3600 SCF/bbl之氫-對-油比率。

實例5

該實例5呈現來自實例4中所述測試催化劑之相對微碳殘留物轉化率結果。

下表3呈現來自利用實例4中所述測試程序測試實例2之催化劑之結果。結果係以相較於比較催化劑之轉化率增量表示。

表3-性能結果

	相對於參考催化劑之轉化率，重量%	
催化劑ID	**瀝青**	MCR
C-3	0	0
A-11	0	1
A-8	3	1.5
A-2	4.5	3.5
A-3	2	3.5

圖1呈現上文提及之各指定催化劑之表面積成其MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。此等數據顯示，若使用相比於先前技術催化劑組合物(諸如例如美國專利案第8372268號中所述高表面積組合物)尤其具有相對低表面積本發明催化劑組合物，MCR轉化率可獲得顯著提升。

從數據認識到，本發明催化劑之表面積臨界上限小於約240 m^2/g，且據信，本發明低表面積催化劑組合物之實際下限大於約160 m^2/g。

如可進一步從性能數據觀察到，表面積存在一個臨界上限，在

此點該催化劑組合物開始呈現其MCR轉化率特性隨著表面積之漸進式改良下降或減小之性質。MCR轉化率特性之該改良似乎隨著催化劑組合物之總表面積進一步下降而繼續，直至該改良達到一個極限，在此點MCR轉化率在即使總表面積顯著漸進式下降下亦具有最小改良。

因此，本發明催化劑組合物之期望性質可係具有控制在具體狹窄範圍內以便該催化劑組合物提供期望之經改善MCR轉化率特性之相對低總表面積。

本發明催化劑組合物之總表面積之一所需範圍可為自或約190 m^2/g至或約238 m^2/g。本發明催化劑組合物之總表面積較佳係於自或約195 m^2/g至或約235 m^2/g之範圍內。

從上文所呈現數據進一步觀察到，除具有在具體且狹窄限定範圍內之相對低總表面積以外，本發明催化劑之孔隙結構及孔隙體積特性亦應定義在特定具體範圍內。據信，催化劑組合物之總孔隙體積中包含在其在特定明確定義且具體的孔隙直徑範圍內之孔隙中之比例對於該催化劑組合物呈現本文所述經改善的MCR轉化率能力可係重要。

具有催化劑組合物之總孔隙體積之某一比例所需之一孔隙直徑範圍包括彼等直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙。因此，本發明催化劑組合物之總孔隙體積中存在於直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙內之比例應小於約60%。

圖2係總孔隙體積中包含在直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙中之百分比成MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。此等數據顯示，本發明催化劑之MCR轉化率特性之顯著漸進式改良係由總孔隙體積中包含在於該孔隙直徑範圍內之孔隙中之比例自高比例下降至較低比例而提供。但是，漸進式改良達到一極限，其表明總孔隙

體積中包含在直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙中之比例存在臨界範圍。

圖3係總孔隙體積中包含在直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之百分比成該催化劑所提供之MCR轉化率百分比之相對增加之函數關係之曲線圖。此等數據顯示本發明催化劑之MCR轉化率特性之顯著改良，其係由使得某一百分比之總孔隙體積係包含在50 Å至100 Å之具體孔隙直徑範圍內之孔隙中之孔隙結構提供。

重要的是，本發明催化劑之總孔隙體積中包含在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之其孔隙中之比例存在臨界上限，以提供或賦予經改良或改善MCR轉化率性質。該上限係小於約49%之總孔隙體積係包含在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中。

總孔隙體積中包含在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之百分比之期望範圍係自或約45%至或約10%，且該百分比較佳係在40%至15%之範圍內。總孔隙體積中包含在孔隙直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙中之百分比更佳係在38%至15%之範圍內，但最佳地，該範圍為35%至20%。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於使重烴進料之MCR內容物之至少一部分轉化得到具有經減少MCR內容物之產物之方法，其中該方法包括使該重烴進料與催化劑在MCR轉化方法條件下接觸及得到該產物，其中改良之處包括：藉由在該方法中使用共混練混合物之煅燒微粒作為該催化劑而提高該重烴進料之該MCR內容物之轉化，該共混練混合物包含鉬組分、鎳組分、偽勃姆石(pseudo-boehmite)粉末及無機酸，其中該煅燒微粒係在使得其具有明確界定的物理性質之條件下製得，該等物理性質包括：(a)大於160 m^2/g且小於240 m^2/g之總表面積；(b)在85 Å至120 Å範圍內之中值孔隙直徑(藉由壓汞法測定)；(c)該煅燒微粒之總孔隙體積之5%至30%係在孔隙直徑為250 Å或更大之大孔中；及(d)該煅燒微粒之總孔隙體積之不超過60%係在其直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙內。

2. 一種適合用於重烴進料之MCR內容物之催化轉化之催化劑，其中該催化劑包括：共混煉混合物之煅燒微粒，其中該共混煉混合物包含鉬組分、鎳組分、偽勃姆石粉末及無機酸，且其中該煅燒微粒係在使得其具有明確界定的物理性質之條件下製得，該等物理性質包括：(a)大於160 m^2/g且小於240 m^2/g之總表面積；(b)在85 Å至120 Å範圍內之中值孔隙直徑；(c)該煅燒微粒之總孔隙體積之10%至30%係在孔隙直徑為250 Å或更大之大孔中；及(d)該煅燒微粒之總孔隙體積之不多於60%係在其直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙內。

3. 如請求項2之催化劑，其中該表面積之大部分係由孔隙直徑小於或等於75 Å(如藉由N_2解吸附法測定)之孔隙提供。

4. 如請求項2之催化劑，其中該表面積之15%至40%係由孔隙直徑

小於或等於75 Å(如藉由N_2解吸附法測定)之孔隙提供。

5. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之氮氣中值孔隙直徑係在70 Å至80 Å之範圍內。

6. 如請求項2之催化劑，其另外包含含量不少於5重量%但不多於13重量%之鉬組分，其中重量%係基於該催化劑組合物之總重量計，並假定該鉬組分係呈氧化物形式，而無論其實際形式為何；及以使得鎳組分對鉬組分之重量比為至少0.25之含量存在之鎳組分。

7. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總孔隙體積之小於49%係作為直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙存在，且其中該煅燒微粒之總孔隙體積之不超過55%係作為直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存在。

8. 如請求項2之催化劑，其中該偽勃姆石粉末係藉由兩步驟沉澱製程製得。

9. 如請求項2之催化劑，其中該共混煉混合物之該微粒之煅燒係在包括超過1150°F之煅燒溫度之煅燒條件下於無添加蒸汽之空氣中進行，以提供該煅燒微粒。

10. 如請求項2之催化劑，其中該共混煉混合物另外包含催化劑細粉部分，其包含氧化鉬、氧化鎳、氧化磷及γ-氧化鋁，其中該催化劑細粉部分之量係使得該煅燒微粒中之磷含量在所需範圍內。

11. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總表面積係在190 m^2/g至235 m^2/g之範圍內。

12. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總表面積係在195 m^2/g至230 m^2/g之範圍內。

13. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總孔隙體積之10%至45%係作為直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙存在，且其中該煅

燒微粒之總孔隙體積之20%至60%係作為直徑在100 Å至150 Å範圍內之孔隙存在。

14. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總孔隙體積之15%至38%係作為直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙存在，且其中該煅燒微粒之總孔隙體積之不超過48%係作為直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存在。

15. 如請求項2之催化劑，其中該煅燒微粒之總孔隙體積之20%至35%係作為直徑在50 Å至100 Å範圍內之孔隙存在，且其中該煅燒微粒之總孔隙體積之不超過45%係作為直徑在55 Å至115 Å範圍內之孔隙存在。

16. 如請求項2之催化劑，其中該無機酸係硝酸水溶液，其莫耳濃度及添加至該共混煉混合物之量係使得該煅燒微粒具有所需大孔隙度。

圖式

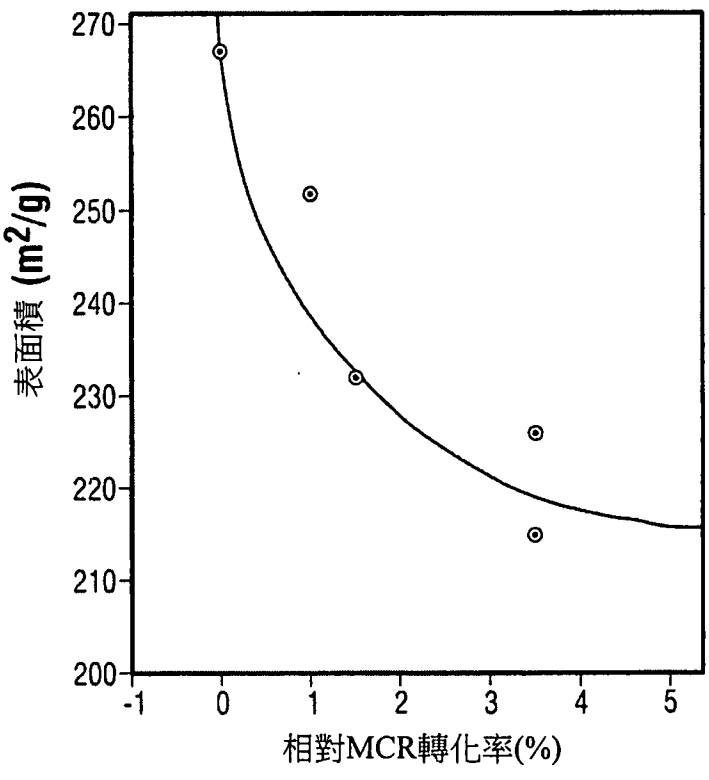

270
260
250
240
230
220
210
200
表面積 (m^2/g)
-1
0
1
2
3
4
5
相對MCR轉化率(%)

圖1

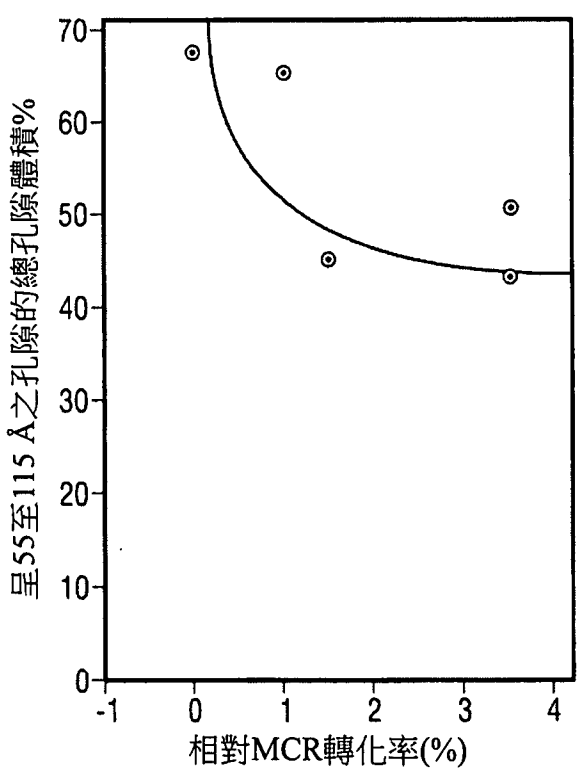

70
60
50
40
30
20
10
0
呈55至115 Å之孔隙的總孔隙體積%
-1
0
1
2
3
4
相對MCR轉化率(%)

圖2

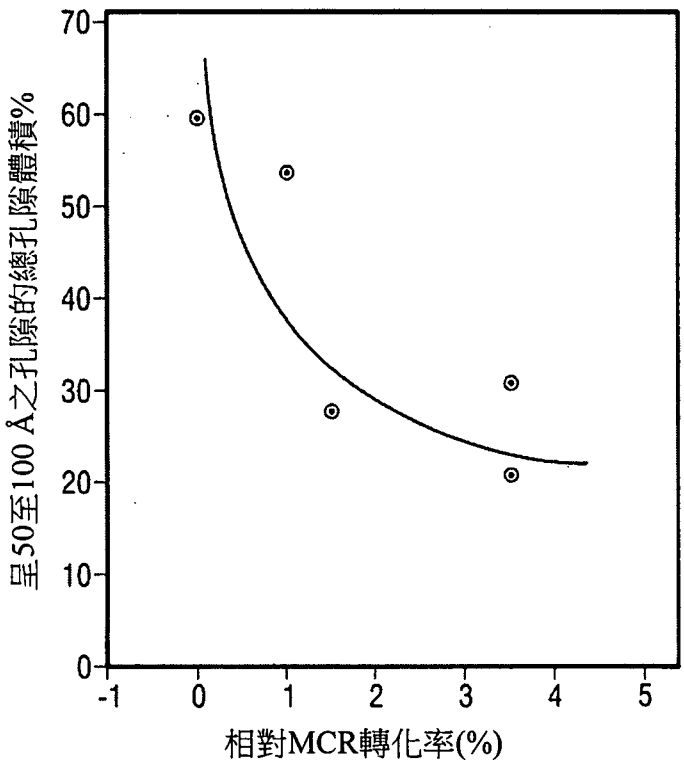


圖3