I579045

(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 I579045 B

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：101139820 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl.： *B01J23/883 (2006.01)* *B01J37/08 (2006.01)*
C10G45/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/27 美國 13/283,404

(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：拜恩 歐皮德 啟斯漢 BHAN, OPINDER KISHAN (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101511470A US 2009/0255850A1
US 2011/0124497A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：4 共 39 頁

(54)名稱

自激活之氫化處理觸媒及處理重烴進料之方法

A SELF-ACTIVATING HYDROPROCESSING CATALYST AND PROCESS FOR TREATING HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS

(57)摘要

一種用於處理重烴進料之自激活之觸媒，其包含藉由以下步驟製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒。該經煅燒微粒包含 1 重量%至 10 重量%之鉬及以使得該鎳-對-鉬之重量比小於 0.4 之量存在之鎳。該經煅燒微粒中之孔徑分佈係使得其直徑在 70 Å 至 150 Å 範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於 70%，其直徑在 130 Å 至 300 Å 範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少 10%，且其直徑大於 1000 Å 之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的 1%至 10%。該經煅燒微粒及觸媒亦展示獨特的拉曼光譜(Raman spectrum)。該自激活之觸媒當在適宜處理條件下與具有高鎳、釩及硫濃度之重殘渣進料接觸時被激活。

A self activating catalyst for treating heavy hydrocarbon feedstocks that comprises a calcined particle comprising a co-mulled mixture made by co-mulling inorganic oxide powder, molybdenum trioxide powder, and a nickel compound and then forming the co-mulled mixture into a particle that is calcined to thereby provide the calcined particle. The calcined particle comprises from 1 to 10 weight percent molybdenum and nickel that is present in an amount such that the weight ratio of said nickel-to-molybdenum is less than 0.4. The pore size distribution in the calcined particle is such that less than 70% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter in the range of from 70 Å to 150 Å, at least 10% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter in the range of from 130 Å to 300 Å, and from 1% to 10% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter greater than 1000 Å. The calcined particle and catalyst also exhibits a unique Raman spectrums. The self

activating catalyst is activated when contacted under suitable process conditions with a heavy residue feedstock having high nickel, vanadium and sulfur concentrations.

指定代表圖：

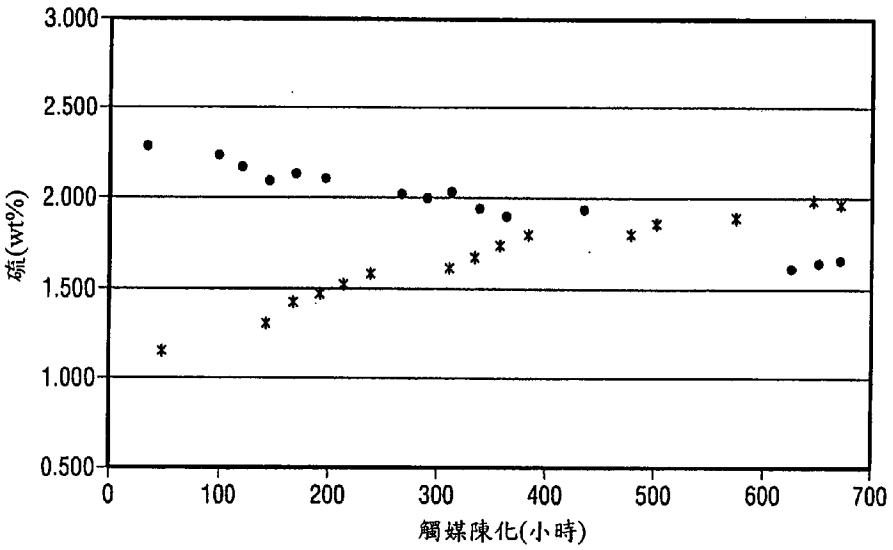


圖1

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：101139820

※申請日：101.10.26

※IPC 分類：B01J 23/883 (2006.01)
37/68 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

自激活之氫化處理觸媒及處理重烴進料之方法

A SELF-ACTIVATING HYDROPROCESSING CATALYST AND PROCESS FOR TREATING HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCKS

二、中文發明摘要：

一種用於處理重烴進料之自激活之觸媒，其包含藉由以下步驟製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒。該經煅燒微粒包含1重量%至10重量%之鉬及以使得該鎳-對-鉬之重量比小於0.4之量存在之鎳。該經煅燒微粒中之孔徑分佈係使得其直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於70%，其直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少10%，且其直徑大於1000 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的1%至10%。該經煅燒微粒及觸媒亦展示獨特的拉曼光譜(Raman spectrum)。該自激活之觸媒當在適宜處理條件下與具有高鎳、釩及硫濃度之重殘渣進料接觸時被激活。

三、英文發明摘要：

A self activating catalyst for treating heavy hydrocarbon feedstocks that comprises a calcined particle comprising a co-mulled mixture made by co-mulling inorganic oxide powder, molybdenum trioxide powder, and a nickel compound and then forming the co-mulled mixture into a particle that is calcined to thereby provide the calcined particle. The calcined particle comprises from 1 to 10 weight percent molybdenum and nickel that is present in an amount such that the weight ratio of said nickel-to-molybdenum is less than 0.4. The pore size distribution in the calcined particle is such that less than 70% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter in the range of from 70 Å to 150 Å, at least 10% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter in the range of from 130 Å to 300 Å, and from 1% to 10% of the total pore volume of the calcined particle is in its pores having a diameter greater than 1000 Å. The calcined particle and catalyst also exhibits a unique Raman spectrums. The self activating catalyst is activated when contacted under suitable process conditions with a heavy residue feedstock having high nickel, vanadium and sulfur concentrations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（無元件符號說明）

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於處理重烴進料之氫化處理觸媒及氫化處理方法。

【先前技術】

在原油精煉中通常經由脫硫、脫氮、脫金屬或瀝青質轉化或其任一組合對包括殘渣之重餾份實施催化氫化處理以去除諸如硫、氮、金屬及康拉遜殘炭(Conradson carbon)等組份。使用各種非均質氫化處理觸媒來促進此等反應，此藉由在高溫及壓力條件下並在氫氣存在下使該觸媒與進料接觸達成。

已發現可用於高沸點烴進料之氫化處理之一種觸媒揭示於U.S. 4,738,944 (Robinson等人)中。此專利中所揭示之觸媒含有載於氧化鋁上之鎳、磷及鉬，且其以一氧化物計含有至多約10%重量、通常1%重量至8%重量、且較佳2%重量至6%重量之鎳金屬組份。該觸媒亦含有約16%重量至約23%重量且較佳19%重量至21.5%重量之鉬金屬組份(以三氧化鉬(MoO_3)計算)。該觸媒之孔結構係使得其具有窄孔徑分佈，其中直徑為約50埃至約110埃之孔佔總孔體積的至少約75%、較佳至少約80%且最佳至少約85%。通常，該觸媒直徑低於約50埃之孔佔其總孔體積的小於約10%。

另一氫化處理觸媒揭示於U.S. 7,824,541 (Bhan)中，其尤其可用於處理餾出物進料以製造低硫餾出物產品。此觸媒係三氧化鉬、VIII族金屬化合物及無機氧化物材料之共

研磨混合物。煅燒該共研磨混合物。該觸媒之鉬含量以氧化物計算係在10.5 wt.%至33 wt.%範圍內。若VIII族金屬組份係鎳，則其以氧化物計算係以3.8 wt.%至15.3 wt.%範圍存於觸媒中。該觸媒亦具有在50埃至100埃之特定及窄範圍內之平均孔直徑。孔直徑大於350埃之巨孔佔總孔體積的小於4.5%且孔直徑大於1000埃之巨孔佔總孔體積的小於1%。

U.S. 7,871,513 (Bhan)中所揭示者係可用於重烴進料之氫化處理之觸媒。此觸媒係藉由煅燒包含三氧化鉬、鎳化合物及無機氧化物材料之混合物之成型微粒製得之經煅燒混合物。該觸媒之鉬含量以氧化物計算係在至多18 wt.%之範圍內。該觸媒之鎳含量以氧化物計算係在至多5.1 wt.%之範圍內。用於製備觸媒之鉬源係呈處於微細狀態之三氧化鉬形式。

儘管已顯示上述觸媒具有良好氫化處理活性，但業內仍不斷致力於尋找具有增加之催化活性或改良之穩定性或二者之新的或改良之觸媒組合物。觸媒活性之任一改良皆可降低所需反應器溫度以自被此等組份污染之進料獲得具有既定氮、硫、瀝青質或金屬含量之產物。較低之反應器溫度節省能源且將延長觸媒壽命。業內亦一直致力於尋找製造觸媒組合物之更經濟方法。

諸如真空塔底部物及渣油等重烴進料通常比較輕餾出物及石腦油進料更難以經氫化處理去除諸如硫、氮、金屬及炭等組份。可能需要不同於用於處理較輕烴進料之觸媒的

經特定設計之觸媒以更經濟地處理較重烴進料。故業內一直需要尋找用於重烴進料之氫化處理之具有良好性質之新的或改良之觸媒組合物。

因此，期望提供具有良好催化活性及穩定性且可經濟地製造之改良之氫化處理觸媒。一個具體期望係提供尤其可用於重烴進料且尤其具有特別高的硫及金屬濃度之進料之氫化處理之氫化處理觸媒。

【發明內容】

因此，提供用於處理重烴進料之自激活之氫化處理觸媒。該觸媒包含藉由以下方式製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒。該經煅燒微粒包含以在1重量%至10重量%範圍內之量存在之鉬(按金屬且以該經煅燒微粒之總重量計)及以使得鎳-對-鉬之[重量]比小於0.4之量存在之鎳。該經煅燒微粒進一步具有以下孔徑分佈：其直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於70%，且其直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少10%，且其直徑大於1000 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的1%至10%。該經煅燒微粒展示具有在546 cm^{-1}至586 cm^{-1}拉曼區域內之特徵拉曼峰、或在828 cm^{-1}至868 cm^{-1}區域內之峰或在879 cm^{-1}至919 cm^{-1}區域內之峰或至少一個在上述三個所列舉拉曼區域中任兩者或多者內之拉曼峰的光譜。

本發明之另一實施例包括包含以下步驟之方法：在適於提供自激活之觸媒之自激活之處理條件下使鎳含量在2 ppmw至150 ppmw範圍內、釩含量在5 ppmw至250 ppmw範圍內及硫含量在0.3 wt%至8 wt%範圍內之重烴進料與該自激活之觸媒接觸。該自激活之觸媒包含藉由以下方式製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒。該經煅燒微粒包含以在1重量%至10重量%範圍內之量存在之鉬(按金屬且以該經煅燒微粒之總[重量]計)及以使得鎳-對-鉬之重量比小於0.4之量存在之鎳。該經煅燒微粒進一步具有以下孔徑分佈：其直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於70%，且其直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少10%，且其直徑大於1000 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的1%至10%。該經煅燒微粒展示具有在546 cm^{-1}至586 cm^{-1}拉曼區域內之特徵拉曼峰、或在828 cm^{-1}至868 cm^{-1}區域內之峰、或在879 cm^{-1}至919 cm^{-1}區域內之峰或至少一個在上述三個所列舉拉曼區域中任兩者或多者內之拉曼峰的光譜。

【實施方式】

已發現新穎觸媒組合物，其尤其可用於具有相當大濃度硫、氮、金屬(例如釩及鎳)及康拉遜殘炭之重烴進料之氫化處理。此觸媒尤其獨特在於當其用於處理烴進料時，其展示先前技術觸媒似乎未展示之某些自激活性質。該新穎

觸媒之一個意外性質係其活性隨著使用增加。另一方面，先前技術觸媒之活性往往隨著使用降低。本發明方法利用新穎組合物，其具有獨特孔結構及相對較低濃度之鉬及尤其低濃度之鎳以使得當其在適宜處理條件下及在氫氣存在下用於處理具有某一濃度之鎳之重烴進料時，該組合物之催化活性隨著使用或陳化增加。

本發明組合物包含含有無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物之共研磨混合物之經煅燒微粒，其中該共研磨混合物已形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒。該經煅燒微粒進一步具有如本文其他部分所述之經特定界定之孔徑分佈。該經煅燒微粒自身可用作本發明之自激活之氫化處理觸媒或其可用作其組份。

用於製備共研磨混合物(其經形成以提供經煅燒之微粒)之鉬及鎳之量與通常用於先前技術氫化處理觸媒之此等金屬之濃度量相比相對較低。且實際上，本發明組合物及方法之一個特徵係活性金屬在本發明觸媒組合物中之量及濃度尤其低，但其與該組合物之其他經特定界定之物理性質組合提供當用於具有某一濃度之鎳之重烴進料之氫化處理時自激活之觸媒，鎳通常呈有機鎳化合物形式，但鎳亦可呈其他形式。

本發明之經煅燒微粒所包含鉬及鎳之濃度與該等金屬在許多先前技術氫化處理觸媒中之濃度相比相對較低。但此等金屬之濃度係本發明之重要特徵，且當與本發明組合物之經特定界定之孔結構組合使用時，該組合提供其獨特自

激活特性。因此，該經煅燒微粒通常包含無機氧化物、鉬及鎳，基本上由其組成或由其組成，其中該經煅燒微粒之鉬含量係在該經煅燒微粒總重量之1重量%至10重量%(wt.%)範圍內(按金屬計算，不論其實際形式如何)，或換言之，在1.5 wt.%至15 wt.%三氧化鉬(MoO_3)範圍內。

鉬在該經煅燒微粒中以小於9.5 wt.%(即，以MoO_3計算14.25 wt.%)且至少1.5 wt.%(即，以MoO_3計算2.25 wt.%)之量存在係合意的。在較佳實施例中，鉬在該經煅燒微粒中之濃度係在2 wt.%至9 wt.%(即，以MoO_3計算3 wt.%至13.5 wt.%)範圍內，且在更佳實施例中，該濃度係在2.5 wt.%至8.5 wt.%(即，以MoO_3計算3.75 wt.%至12.75 wt.%)範圍內。鉬在本發明之經煅燒微粒中之最佳濃度範圍係3 wt.%至8 wt.%(即，以MoO_3計算4.5 wt.%至12 wt.%)。

本發明之重要態樣係該經煅燒微粒欲具有尤其低濃度之鎳而非過多鎳，過多鎳使得無法達成該組合物之自激活性質。儘管不欲受任一具體理論限制，但無論如何，理論上本發明組合物之獨特性質允許該組合物在與具有某一濃度之鎳之重烴進料在適宜處理條件下接觸時自其吸附或吸收鎳。由於鎳係沈積於該觸媒或經煅燒微粒上或經其吸附，故觸媒之活性因額外納入之鎳得以改良。認為初始包含於該經煅燒微粒中之少量鎳必然存在以促進脫硫活性以產生與存於進料中之鎳反應之硫化氫。認為所得硫化鎳然後遷移至初始存於觸媒中之鎳位置。

因此，該經煅燒微粒以使得在該經煅燒微粒中鎳-對-鉬

之[重量]比為至少或大於0.01:1之量具有低濃度鎳係合意的。在該經煅燒微粒中鎳-對-鉬之[重量]比小於0.4:1更合意。通常，在該經煅燒微粒中鎳-對-鉬之[重量]比欲在0.01:1至0.35:1範圍內。該經煅燒微粒之鎳-對-鉬之[重量]比較佳係在0.01:1至0.3:1範圍內。該[重量]比係基於元素計算並給出。

在本發明組合物之另一實施例中，該經煅燒微粒以使得在該經煅燒微粒中鎳-對-鉬之原子比為至少或大於0.01:1之量具有低濃度鎳可能係合意的。在該經煅燒微粒中鎳-對-鉬之原子比小於0.4:1可能更合意。通常，在此實施例之經煅燒微粒中鎳-對-鉬之原子比係在0.01:1至0.35:1範圍內，且較佳地，在此範圍內，該經煅燒微粒之鎳-對-鉬之原子比欲在0.01:1至0.3:1範圍內。

該經煅燒微粒之無機氧化物之量可在該經煅燒微粒之至多約98重量%之範圍內。通常，該經煅燒微粒之無機氧化物係以在該經煅燒微粒之70重量%至98重量%且較佳75重量%至98重量%之範圍內之量存在。

該經煅燒微粒具有不含鈷之材料可能更合意。儘管並不確定，但認為在該經煅燒微粒中存在大量鈷可能對組合物之自激活性質造成不利影響，且因此，在該經煅燒微粒中不應存在當該經煅燒微粒用於具有某一濃度之鎳之重烴進料之氫化處理時可能對其自激活性質造成不利影響之量的鈷。

片語「不含鈷之材料」在本文中意指組合物以當該經煅

燒微粒用於具有某一濃度之鎳之重進料之氫化處理(例如，氫化脫硫)時對其自激活屬性無實質影響之濃度含有(若存在)鈷。重進料及鎳之濃度在本文其他部分詳細界定。

不含鈷之材料通常將意指該經煅燒微粒可包含小於0.1重量%(wt.%)鈷(按金屬計算且以該經煅燒微粒之總重量計，不論鈷之實際形式如何)。較佳地，鈷係以小於0.075重量%且更佳小於0.05 wt.%之濃度存於該經煅燒微粒中。該經煅燒微粒亦可實質上不含鈷。

本發明組合物之重要特徵係其特定孔結構。據信當該經煅燒微粒用於氫化處理烴進料(且具體而言，具有某一濃度之鎳之重烴進料)時，如本文所述特定孔結構與相對較低濃度之鎳之組合提供其獨特且意外之自激活特性。認為大於1000 Å之巨孔不佔該經煅燒微粒之總孔體積過大百分比且在70 Å至150 Å範圍內之中等大小中孔佔總孔體積相對較大比例的材料之存在提供有助於上文所述機制且允許鎳遷移並輸送至該組合物之孔內適宜位置的適當結構。

經煅燒微粒之孔結構中其直徑大於1000 Å之孔佔其總孔體積的至少1%亦甚為重要。此外，經煅燒微粒直徑大於1000 Å之孔欲佔其總孔體積的小於10%。其直徑大於1000 Å之孔較佳佔經煅燒微粒之總孔體積的2%至10%，且直徑大於1000 Å之孔更佳佔經煅燒微粒之總孔體積的3%至9%。

關於該經煅燒微粒之中等大小中孔，其直徑在70 Å至

150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少40%但小於70%。較佳地，其直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的50%至70%。

其直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔經煅燒微粒之總孔體積的至少10%更合意。較佳地，直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔經煅燒微粒之總孔體積的至少15%、且更佳地至少20%。

本發明之觸媒組合物進一步展示不同於先前技術觸媒之拉曼光譜特性，且此表明鉬組份在本發明觸媒中係以不同於鉬在先前技術觸媒中之形式存在。具體而言，據信本發明觸媒組合物所展示之某些拉曼帶指示鉬主要或實質上以八面體配位之鉬形式存在。

本發明觸媒與其他觸媒之區別係其特徵在於在約546 cm^{-1}至約586 cm^{-1}整個拉曼區域內(例如，在約566 cm^{-1}處)具有拉曼峰之拉曼光譜。此峰較佳位於556 cm^{-1}至576 cm^{-1}、更佳561 cm^{-1}至571 cm^{-1}且最佳562 cm^{-1}至570 cm^{-1}之拉曼區域內。

本發明觸媒之特徵可進一步為表現在包括828 cm^{-1}至868 cm^{-1}之範圍之拉曼區域內(例如，在約848 cm^{-1}處)包括拉曼峰之拉曼光譜。此峰較佳在838 cm^{-1}至858 cm^{-1}且更佳843 cm^{-1}至853 cm^{-1}之拉曼區域內。此拉曼區域之尤佳範圍係845 cm^{-1}至851 cm^{-1}。

本發明觸媒之特徵亦可進一步在於具有在包括879 cm^{-1}至919 cm^{-1}範圍之拉曼區域內(例如，在約899 cm^{-1}處)包括

拉曼峰之拉曼光譜。此峰較佳係在889 cm^{-1}至909 cm^{-1}且更佳894 cm^{-1}至904 cm^{-1}之拉曼區域內。此拉曼區域之尤佳範圍為896 cm^{-1}至901 cm^{-1}。

本發明觸媒亦可在一或多個上述拉曼區域內展示特徵拉曼峰。此實例係拉曼峰可在546 cm^{-1}至586 cm^{-1}範圍內或在上文所述在此較寬範圍內之任一較窄範圍內，及/或拉曼峰可在828 cm^{-1}至868 cm^{-1}範圍內或在上文所述在此較寬範圍內之任一較窄範圍內，及/或拉曼峰可在879 cm^{-1}至919 cm^{-1}範圍內或在上文所述在此較寬範圍內之任一較窄範圍內。因此，至少一個拉曼峰可表現於一或多個上述所列舉拉曼區域範圍內，或至少一個拉曼峰可表現於任兩個或多個上述所列舉拉曼區域中之每一者內。

應注意，上文所提及拉曼光譜之頻率係以拉曼位移給出(縮寫為cm^{-1})，因此，其實際上係激發波長與檢測波長間之差值。

拉曼光譜欲使用習用實驗室拉曼光譜儀(例如Chromex Sentinel II光纖拉曼光譜儀或將提供大致相同測試結果之任一其他適宜拉曼光譜儀)在包括下列之條件下量測：785奈米之激發波長使用40 mW照射樣品。拉曼光譜儀應能夠具有小於2 nm/mm之光譜解析度。

在本發明經煅燒微粒之製備中，較佳藉由共研磨將起始材料混合，以形成共研磨混合物。在共研磨混合物之製備中，基本起始材料包括較佳呈微細微粒(其可作為乾燥粉末或作為存於懸浮液或漿液中之微粒)形式之三氧化鉬、

鎳組份及無機氧化物材料。無機氧化物材料可選自由氧化鋁、二氧化矽及氧化鋁-二氧化矽組成之群。

鎳組份可選自能夠與共研磨混合物之其他組份混合並定型成欲煅燒以形成本發明經煅燒微粒之微粒的任何適宜鎳化合物之群。鎳組份可為呈氧化物形式之鎳，例如氧化鎳，或其可為鎳鹽化合物。可適宜使用之氧化鎳化合物包括(例如)鎳之氫氧化物、硝酸鹽、乙酸鹽及氧化物。可用於製備共研磨混合物之一種較佳鎳化合物係硝酸鎳。

共研磨混合物之形成可藉由熟習此項技術者已知之任何方法或方式實施，包括(但不限於)使用諸如轉筒、固定殼體或槽、碾式混合器(其係間歇型或連續型)及衝擊式混合器等適宜類型之固體-混合機，及使用諸如用於混合固體及液體或用於形成可擠出膏糊樣混合物等適宜類型之間歇式或連續式混合器。適宜類型間歇式混合器包括(但不限於)換罐式混合器、固定槽混合器、配備有任一適宜類型之混合葉片之雙臂捏和機。適宜類型連續混合器包括(但不限於)單或雙螺桿擠出機、帶槽螺桿(trough-and-screw)混合器及捏泥機。

經煅燒微粒之起始材料之混合可實施使共研磨混合物適當地均質化所需之任一適宜時間段。通常，摻和時間可在至多2小時之範圍內或超過3小時。通常，摻和時間係在0.1小時至3小時範圍內。

在本說明書中廣泛使用之術語「共研磨」意指將至少所列舉起始材料混合在一起以形成共研磨混合物之個別組份

之混合物，其較佳係該共研磨混合物之個別組份之大致均勻或均質混合物。此術語之範圍意欲足夠寬以包括將起始材料混合以產生展示使得其能夠藉由任一已知擠出方法擠出或形成擠出物微粒之性質的膏糊。但此外，該術語意欲涵蓋藉由任一熟習此項技術者已知之方法(包括(但不限於)模製、壓錠、壓製、製粒、擠出及翻轉)來混合起始材料以產生較佳大致均質且能夠聚結成成型微粒(例如，球體、丸劑或錠劑、圓柱體、不規則擠出物或僅鬆散黏結之聚集體或簇)之混合物。

如已說明，該經煅燒微粒之至少大部分鉬源主要為三氧化鉬係本發明方法之重要態樣。在該經煅燒微粒之起始材料之混合或共研磨中，三氧化鉬較佳處於微細狀態(作為微細粉末狀固體或作為存於懸浮液或漿液中之細微粒)。用於製造觸媒之顆粒三氧化鉬之粒度最佳具有小於0.5 mm (500微米μm)之最大尺寸，較佳地，小於0.15 mm (150 μm)之最大尺寸，更佳地，小於0.1 mm (100 μm)且最佳地，小於0.075 mm (75 μm)。

儘管並不確定，但據信用於製造本發明經煅燒微粒之三氧化鉬呈實際上儘可能小之微粒形式有利於本發明；故因此，不期望用於製造經煅燒微粒之三氧化鉬微粒之大小具有下限。然而，應瞭解，用於製造該經煅燒微粒之三氧化鉬之粒度將通常具有大於0.2微米之大小下限。因此，在本發明經煅燒微粒之製造中，用於形成共研磨混合物之三氧化鉬之粒度較佳係在0.2 μm至150 μm範圍內，更佳地，

0.3 μm至100 μm，且最佳地，0.5 μm至75 μm。通常，呈乾燥粉末或懸浮液或其他形式之三氧化鉬微粒之大小分佈係使得至少50%微粒具有在2 μm至15 μm範圍內之最大尺寸。

在將該經煅燒微粒之起始材料適當混合並使其形成經定型或成型微粒後，有利地，可使用乾燥步驟來去除包括於共研磨混合物或成型微粒中之一定量的水或揮發物。成型微粒之乾燥可在用於去除過量水或揮發物之任一適宜溫度下實施，但較佳地，乾燥溫度將在約75℃至250℃範圍內。用於乾燥微粒之時間段係必須在煅燒步驟之前提供期望量之微粒之揮發物含量降低的任一適宜時間段。

經乾燥或未經乾燥微粒係在含有氧氣之流體(例如空氣)存在下在適於達成期望煅燒程度之溫度下煅燒。通常，煅燒溫度係在450℃(842℉)至900℃(1652℉)範圍內。煅燒微粒之溫度條件對於控制經煅燒微粒之孔結構可能甚為重要。由於在成型微粒中存在三氧化鉬，故提供具有所需孔結構之經煅燒微粒所需之煅燒溫度高於煅燒其他含有無機氧化物材料之組合物、尤其彼等不含三氧化鉬者所需之典型溫度。但無論如何，控制煅燒成型微粒以提供經煅燒微粒之溫度以提供具有如本文詳細闡述之孔結構性質之經煅燒微粒。較佳煅燒溫度係在510℃(950℉)至820℃(1508℉)範圍內，且最佳地，700℃(1292℉)至790℃(1454℉)。

經煅燒微粒尤其可用作高活性氫化處理觸媒用於具有高含量瀝青、有機金屬(例如鎳及釩化合物)及硫之重烴進料

物流之氫化處理。在其使用之前，經煅燒微粒可(但並非必須)藉由熟習此項技術者已知之任一方法硫化或激活。通常，當其用於烴進料之氫化處理時，經煅燒微粒係包含於反應區(例如由反應器容器界定者)中，其中烴進料與經煅燒微粒在適宜氫化處理反應條件下接觸且藉此產生經處理烴產物。

本發明方法之較佳烴進料係重烴進料。重烴進料可來源於任一高沸點溫度石油餾份，例如常壓塔製氣油、常壓塔底部物、真空塔製氣油及真空塔底部物或渣油。本發明方法之尤其有用態樣係提供重烴進料之氫化處理，重烴進料通常可定義為在其5%蒸餾點時之沸點溫度(即T(5))超過300℃(572℉)者，如藉由使用ASTM D-1160中所陳述之測試程序所測定。本發明更具體而言係關於T(5)超過315℃(599℉)且甚至超過340℃(644℉)之重烴進料之氫化處理。

重烴進料可進一步包括沸點溫度高於538℃(1000℉)之較重烴。此等較重烴在本文中稱為瀝青，且如已說明，已認識到本發明觸媒或方法之一個特別特徵係其在重烴進料之瀝青含量之氫化轉化方面尤其有效。重烴進料可包括至少10體積%瀝青或至多90體積%瀝青，但通常，重烴進料中所包括瀝青之量係在20體積%至80體積%範圍內。此外，更通常地，重烴進料中之瀝青含量係在30體積%至75體積%範圍內。

重烴進料進一步可包括相當高之硫含量。本發明之一個特別特徵係其提供重烴進料之脫硫及脫金屬。重烴進料之

硫含量主要呈有機含硫化合物形式，該等有機含硫化合物可包括(例如)硫醇、經取代或未經取代噻吩、雜環化合物或任一其他類型含硫化合物。

本發明之特徵係其提供具有相當高硫含量(例如通常遠大於1重量%之硫含量)之重烴進料之脫硫，從而提供具有降低之硫含量(例如小於1重量%、較佳小於0.75 wt.%且更佳小於0.5 wt.%之硫含量)之經處理烴產物。

當在本文中提及重烴進料或經處理烴產物之硫含量時，重量%係藉由使用測試方法ASTM D-4294來測定。

本發明方法尤其可用於處理硫含量超過2重量%之重烴進料，且對於此重烴進料，硫含量可在2重量%至8重量%範圍內。本發明觸媒及方法尤其可用於處理尤其高之硫含量(超過3重量%或甚至4重量%且在3重量%至7重量%或甚至4重量%至6.5重量%範圍內)之重烴進料。

本發明方法在重烴進料之氫化處理中利用本發明經煅燒微粒作為觸媒以提供同時脫硫、脫氮、微碳殘渣之轉化及釩及鎳之去除。在此方法中，在適宜氫化脫硫及氫化轉化處理條件下使重烴進料與本發明觸媒接觸並產生經處理烴產物。

本發明方法之一實施例係具有相當大濃度鎳之重烴進料之處理，且如上文所說明，本發明方法之此實施例之顯著特徵係使用具有獨特物理特性及特定金屬負載量及相對較低鎳含量之本發明經煅燒微粒與具有相當大鎳含量之重烴進料的組合。據信，在含鎳重烴進料之處理中借助於本發

明組合物及其低鎳含量，觸媒之活性因來自重烴進料之鎳沈積於觸媒上或由其吸收而得以改良。

因此，本發明方法之重烴進料之鎳含量具有某一濃度之通常呈有機鎳化合物形式之污染物鎳。重烴進料之鎳濃度通常可在2 ppmw至250 ppmw範圍內。本發明方法之烴進料具有在5 ppmw至225 ppmw範圍內之鎳濃度係合意的，且鎳濃度在7 ppmw至200 ppmw範圍內更合意。

重烴進料亦可具有通常可在5 ppmw至250 ppmw範圍內之釩濃度。重烴進料含有儘可能少之釩係合意的，但本發明組合物提供脫金屬，且因此可自重烴進料去除釩。更通常，重烴進料之釩濃度係在10 ppmw至225 ppmw範圍內。

經處理烴產物應具有低於重烴進料之硫含量的降低之硫含量，例如小於1重量%之硫含量。然而，已認識到本發明方法可具有使重烴進料有效脫硫之能力，從而提供具有降低之硫含量(以相對於進料體積所用觸媒之量計小於0.5重量%且甚至小於0.4重量%)之經處理烴產物。

本發明之經煅燒微粒(觸媒)可用作在適宜氫化處理條件(其可包括存在氫氣及高的總壓力及溫度)下提供觸媒與重烴進料之接觸之任一適宜反應器系統之一部分。該等適宜反應系統可包括固定觸媒床系統、沸騰觸媒床系統、漿化觸媒系統及流體化觸媒床系統。較佳反應器系統係包括在反應器容器中含有本發明觸媒之固定床者，該反應器容器配備有用於將重烴進料引入反應器容器中之反應器進料入口構件(例如進料噴嘴)及用於自反應器容器抽取反應器流

出物或經處理烴產物之反應器流出物出口構件(例如流出物出口噴嘴)。

本發明方法通常係在2298 kPa(300 psig)至20,684 kPa(3000 psig)、較佳地10,342 kPa(1500 psig)至17,237 kPa(2500 psig)且更佳地12,411 kPa(1800 psig)至15,513 kPa(2250 psig)範圍內之氫化處理(氫化轉化及氫化脫硫)反應壓力下操作。氫化處理反應溫度通常係在340℃(644°F)至480℃(896°F)範圍內，較佳地，360℃(680°F)至455℃(851°F)，且最佳地，380℃(716°F)至425℃(797°F)。

將重烴進料裝填至本發明方法之反應區中之流速通常係使得提供在0.01 hr^{-1}至3 hr^{-1}範圍內之液體小時空間速度(LHSV)。本文所用術語「液體小時空間速度」意指將重烴進料裝填至本發明方法之反應區中之速度(以體積/小時計)除以裝填重烴進料之反應區中所含觸媒之體積的數值比。較佳LHSV係在0.05 hr^{-1}至2 hr^{-1}範圍內，更佳地，0.1 hr^{-1}至1.5 hr^{-1}，且最佳地，0.2 hr^{-1}至0.7 hr^{-1}。

較佳將氫氣與重烴進料一起裝填至本發明方法之反應區中。在此情況下，氫氣有時稱為氫氣處理氣體。氫氣處理氣體速率係相對於裝填至反應區中之重烴進料量的氫氣量且通常係在至多1781 m^3/m^3 (10,000 SCF/bbl)之範圍內。處理氣體速率較佳係在89 m^3/m^3(500 SCF/bbl)至1781 m^3/m^3(10,000 SCF/bbl)範圍內，更佳地，178 m^3/m^3(1,000 SCF/bbl)至1602 m^3/m^3(9,000 SCF/bbl)，且最佳地，356 m^3/m^3(2,000 SCF/bbl)至1425 m^3/m^3(8,000 SCF/bbl)。

給出以下實例以進一步說明本發明，但不應將其理解為限制本發明之範圍。

實例I

此實例I闡述觸媒A之製備，其代表本發明觸媒之一實施例。

觸媒A

觸媒A係藉由以下方式製備：首先將2100重量份數含有標稱2%二氧化矽之氧化鋁、藉由加熱溶解於85.04重量份數去離子水中之63.17重量份數硝酸鎳($Ni(NO_3)_2$)、217.05重量份數三氧化鉬(MoO_3)粉末及900重量份數經碾碎之再生Ni/Mo/P氫化處理觸媒與130重量份數69.9%濃硝酸及30克市售擠出助劑組合於碾式混合器中。在混合期間將總計3222.9重量份數水添加至此等組份中。將該等組份混合約30分鐘。該混合物之pH為4.12且LOI為55.21重量%。然後使用1.3 mm三葉形模具擠出混合物以形成1.3三葉形擠出物微粒。然後在100℃之溫度下使擠出物微粒風乾數小時之時間段。

在空氣中將等份乾燥擠出物微粒於704℃(1300℉)之溫度下各自煅燒2小時之時間段。最終經煅燒混合物含有2.2重量%鎳金屬(以NiO計2.8 wt.%)及7.9%鉬金屬(以MoO_3計11.9 wt.%)及83.6重量%含有標稱2%二氧化矽之氧化鋁、及1.7%磷。

下表1展示經乾燥及煅燒之擠出物微粒之某些性質。如自表1中所展示經煅燒擠出物之孔性質可看到，孔直徑大

於1000埃(Å)之巨孔佔總孔體積的百分比為至少或大於1%但小於10%。孔直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔總孔體積的百分比為至少或大於40%但小於70%。且孔直徑在100 Å至150 Å範圍內之孔佔總孔體積的百分比小於70%。亦值得注意的是，直徑在150 Å至300 Å範圍內之孔佔總孔體積的至少10%，且直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔總孔體積的至少10%。

表1-觸媒A之性質

性質 煅燒溫度	704℃ (1300°F)
MoO_3	11.85
NiO	2.75
壓汞法孔隙大小分佈(埃)	%
<70	2.86
70-100	16.4
100-130	37.24
130-150	13.26
150-180	7.09
180-200	2.53
200-240	2.97
240-300	2.65
300-350	1.51
350-450	1.9
450-600	1.8
600-1000	2.73
1000-3000	5.84
3000-5000	1.22
>5000	0
<100 A	19.3
100-150 A	50.5
150-300 A	15.3
>300 A	15.0
>1000 A	7.1
>5000 A	0
總孔體積，cc/g	0.66
中值直孔徑，Å	124

實例II

此實例II闡述觸媒B之製備，其係用於比較之共研磨觸媒。

觸媒B

觸媒B係藉由以下方式製備：首先將2100重量份數氧化鋁、溶解於64.18重量份數去離子水中之47.68重量份數硝酸鎳($Ni(NO_3)_2$)、及900重量份數經碾碎之再生Co/Mo/P氫化處理觸媒(其含有69%氧化鋁、23%氧化鉬、5.5%氧化鈷物及3.5%五氧化二磷)與64.56重量份數69.7%濃硝酸及60克市售擠出助劑組合於碾式混合器中。在混合期間將總計3900重量份數水添加至此等組份中。將該等組份混合約30分鐘。進一步添加133.56份氫氧化銨(29.2% NMH_3)，並再混合5分鐘。該混合物之pH為7且LOI為54.92重量%。然後使用1.3 mm三葉形模具擠出混合物以形成1.3三葉形擠出物微粒。然後在125℃之溫度下使擠出物微粒風乾數小時時間段。

在空氣中將等份乾燥擠出物微粒於677℃(1251℉)之溫度下各自煅燒2小時時間段。最終經煅燒混合物含有1.5重量%鎳金屬(以NiO計1.9 wt.%)、1.0重量%鈷(1.25 wt.% CoO)及5.3%鉬金屬(以MoO_3計8.0 wt.%)及88.18重量%氧化鋁及0.72%五氧化二磷。

下表1展示經乾燥及煅燒之擠出物微粒之某些性質。如可自表1中所展示之孔性質可見，孔直徑大於1000埃之巨孔佔總孔體積的百分比顯著大於10%。

表2-觸媒B之性質

性質 煅燒溫度	677℃ (1250°F)
MoO_3	7.95
NiO	1.88
CoO	1.28
壓汞法孔隙大小分佈(埃)	
<70	2.6
70-100	33.8
100-130	20.0
130-150	2.9
150-180	2.0
180-200	0.8
200-240	1.0
240-300	1.0
300-350	0.4
350-450	0.5
450-600	0.6
600-1000	1.0
1000-3000	4.5
3000-5000	4.7
>5000	24.3
<70	2.6
>250	36.7
>350	35.6
>1000	33.5
>5000	24.3
總孔體積，cc/g	0.92
中值直孔徑，Å	113.4

實例III

此實例III闡述觸媒C之製備，其係用於比較之經浸漬觸媒。

觸媒C(經浸漬觸媒)

觸媒C之觸媒載體之製備：載體係藉由方式製備：將576克氧化鋁與585克水及8克冰硝酸研磨35分鐘。藉助1.3三葉形™模板擠出所得經研磨混合物，在90℃至125℃之間乾

燥，且然後在918℃下煅燒，得到650克經煅燒載體，其中中值孔直徑為182 Å。

經浸漬觸媒：鎳/鉬觸媒係以下述方式製備。將9.2份NiO、8.3份磷酸(86.7% H_3PO_4)及43.3份三氧化鉬與250份水組合並在93℃(200°F)下加熱3小時直至溶液澄清。將溶液稀釋成277.5份並將300份載體浸漬於轉筒中並震盪轉筒，陳化2小時並偶爾攪動，在125℃下乾燥數小時，且然後在482.2℃下煅燒2小時。所得觸媒含有12% MoO_3、2.5% NiO及2.25% P_2O_5。

經浸漬觸媒具有中值孔直徑為215 Å之孔徑分佈、0.738 cm^3/g孔體積及136 m^2/g表面積。超過1000 Å之孔徑分佈僅佔孔總數的1.1%且大於5000 Å之孔小於0.5%。

此實例展示經浸漬Mo及Ni觸媒之製備。觸媒C含有之NiO之量與觸媒A類似，且NiO之含量類似於觸媒B中NiO與CoO之組合量。觸媒C之MoO_3含量類似於觸媒A之MoO_3含量。

表3-觸媒C之性質

性質 煅燒溫度	482℃ (900℉)
MoO_3	12.1
NiO	3.45
P_2O_5	2.25
壓汞法孔隙大小分佈(埃)	%
<70	1.2
70-100	0.6
100-130	1.7
130-150	2.5
150-180	11.0
180-200	14.8
200-240	51.5
240-300	11.6
300-350	1.4
350-450	1.0
450-600	0.8
600-1000	0.8
1000-3000	0.9
3000-5000	0
>5000	
<100	1.8
>100-150	4.2
>350	3.5
>150-300	88.9
>300	4.9
總孔體積，cc/g	0.637
中值直孔徑，Å	216.5

實例IV

此實例IV闡述用於測試實例I、II及III中所述觸媒之方法。此方法提供具有相當大硫濃度之進料之處理以產生具有降低之硫濃度之產物。該進料亦包含相當大之鎳及釩濃度。

藉由127 cm (50英吋)不銹鋼管式反應器將觸媒負載至1.5875 cm (5/8英吋) ID中。管式反應器配備有熱電偶，該

熱電偶係放置於同心地插入觸媒床中之0.635 cm (1/4英吋)熱套管中，並將反應器管固定於132 cm (52英吋)長5區爐中，其中每一區皆係根據來自熱電偶之信號單獨控制。

觸媒床係藉由在環境壓力下將5體積% H_2S與95體積% H_2之氣體混合物以1.5 LHSV之速率進給至反應器中同時以38℃ (100°F)/hr之速率漸進地增加反應器溫度直至204℃ (400°F)來激活。將觸媒床在204℃ (400°F)之溫度下維持2小時且然後將溫度以38℃ (100°F)/hr之速率漸進地增加至315℃ (600°F)之溫度，其中使其保持1小時，隨後再藉由以24℃ (75°F)/hr之速率漸進地增加溫度直至371℃ (700°F)之溫度，其中使其保持2小時，然後將觸媒床溫度冷卻至環境溫度。然後在1900 psig下用純氫氣對觸媒床施壓，並以38℃ (100°F)/hr之速率將觸媒床溫度漸進地增加至204℃ (400°F)。然後用進料裝填反應器，同時將反應器之溫度在204℃ (400°F)下保持1小時。然後以10℃ (50°F)/hr之速率漸進地增加觸媒床溫度直至371℃ (700°F)，此時開始運行。

裝填至反應器中之進料係中東常壓殘渣。進料之蒸餾性質(如藉由ASTM法D 7169測定)展示於表4中。進料之其他性質展示於表5中。

表4-中東常壓殘渣之蒸餾

Wt.%	溫度(°F)
IBP	522.0
10	721.0
20	806.0
30	871.0
40	932.0
50	999.0

60	1074.0
70	1159.0
80	1260.0
90	1343.0
FBP	1351.0

表5-進料之其他性質

H (wt%)	11.01
C (wt%)	84.07
O (wt%)	0.085
N (wt%)	0.260
S (wt%)	4.575
Ni (ppm)	20.6
V (ppm)	70.0
M (ppm)	90.6
BN (ppm)	734
MCR	12.1
1000F+	49.1
C7瀝青質	5.5
密度	在60°F下0.9819
P-值	2.8
黏度	6067
c5-瀝青質	12.1

將進料與氫氣裝填至反應器中。將反應器維持在1900 psig之壓力下並以提供1.00 hr^{-1}液體小時空間速度(LHSV)之速率將進料裝填至反應器中並以4,000 SCF/bbl之速率裝填氫氣。將反應器之溫度設定在371℃(700°F)。

此方法提供具有相當大濃度之硫、金屬(Ni及V)及康拉遜殘炭之進料之處理。在實施此等反應期間保持反應器溫度恆定並監測硫含量。本發明觸媒對物流之活性隨時間(自0時間增加至1個月)改良。比較共研磨觸媒及經浸漬觸媒二者之活性均隨時間降低。在約1個月處理後，本發明觸媒展示幾乎為開始運行之活性兩倍的活性，而經浸漬觸媒損失約一半其初始活性用於脫硫。

下表6說明使用本發明觸媒之自激活現象。儘管僅針對

脫硫活性觀察自激活現象，但亦觀察到對其他轉化活性(如康拉遜殘炭殘渣之去除)之所得有益活性影響。

表6-在開始運行及運行約1個月時之觸媒之轉化活性

所監測性質	觸媒A		觸媒C		觸媒B	
	150小時	650小時	150小時	650小時	150小時	650小時
	轉化率，wt.%					
硫	53.3%	64.2	70.9	55.5	53.3	40.7
MCR	NA	33.9	NA	28.8	NA	18.4

圖1展示觸媒A、觸媒B及觸媒C中每一者之脫硫速率常數隨觸媒陳化而變化之曲線。觸媒B及觸媒C中每一者之速率常數起初以高值進行，但觀察到該兩種觸媒中每一者之速率常數隨著使用或陳化下降。然而，觀察到，儘管本發明觸媒A起初以較低速率常數進行(此可能因其低濃度鎳所致)，但速率常數隨著使用或陳化增加。此自激活現象出人意料，此乃因大多數先前技術觸媒之活性往往隨著使用降低。

圖2亦顯示展示自激活特性與隨使用時間改良之其HDS活性之觸媒A。另一方面，比較觸媒C (經浸漬觸媒)之HDS活性具有較高初始HDS活性，但其隨著使用時間下降。

圖3展示自使用本發明觸媒A及比較觸媒C之殘渣進料之氫化脫硫得到的液體產物之硫含量隨觸媒陳化而變化之比較曲線。此等數據進一步證實本發明觸媒之自激活現象。

實例V

此實例V闡述觸媒D之製備，其代表本發明觸媒之一實施例，且此外，展示關於市售經浸漬鎳/鉬觸媒之資訊。

觸媒D

觸媒D係藉由以下方式製備：首先將2100重量份數氧化鋁、藉由加熱溶解於85.04重量份數去離子水中之63.17重量份數硝酸鎳($Ni(NO_3)_2$)、217.05重量份數三氧化鉬(MoO_3)粉末及900重量份數經碾碎之Ni/Mo/P氫化處理觸媒與130重量份數69.9%濃硝酸及30份市售擠出助劑之組合於碾式混合器中。在混合期間將總計3222.9重量份數水添加至此等組份中。將該等組份混合約30分鐘。該混合物之pH為4.12且LOI為55.21重量%。然後使用1.3 mm三葉形模具擠出混合物以形成1.3三葉形擠出物微粒。然後在100℃之溫度下使擠出物微粒風乾數小時時間段。

在空氣中將經乾燥擠出物微粒於788℃(1450℉)之最大溫度下煅燒約2小時時間段。最終經煅燒混合物含有2.2重量%鎳金屬(以NiO計2.8 wt.%)、7.9%鉬金屬(以MoO_3計11.9 wt.%)、82.6重量%氧化鋁及0.7%磷。

下表1展示經乾燥及煅燒之擠出物微粒之某些性質。如自表1中所展示之經煅燒擠出物之孔性質可看到，孔直徑大於350 (Å)之巨孔佔總孔體積的百分比小於20%，且其直徑大於1000 Å之孔佔其孔體積的至少1%，且其孔直徑在70 Å至250 Å範圍內之孔佔總孔體積的百分比大於90%。中值孔直徑至少大於115 Å且小於155 Å。

表1-觸媒A之性質

性質 煅燒溫度	788℃ (1450°F)
MoO_3	11.85
NiO	2.75
範圍	孔體積- cc/g
70-100	4.76
100-130	35.96
130-150	26.26
150-200	19.04
200-240	3.53
240-300	3.00
300-350	1.23
350-450	1.59
450-600	1.23
600-1000	1.06
1000-5000	1.23
>5000	0.88
<70	0.18
總孔體積，cc/g	0.66
中值直孔徑，Å	124

觸媒E

觸媒E係由Criterion Catalyst公司出售之市售成品鎳/鉬/磷觸媒。該觸媒包括載於氧化鋁載體上之鎳、鉬及磷。該觸媒係與本發明共研磨觸媒相反之經浸漬觸媒。觸媒E含有19.3% MoO_3、4.62% NiO及4.7% P_2O_5。

實例VI

此實例展示觸媒D(本發明)及觸媒E之拉曼光譜(其每一者皆闡述於上文實例V中)及量測拉曼光譜之程序。

用於拉曼光譜之本發明及比較觸媒之樣品係藉由以下方式製備：在瑪瑙研缽及研杵中將0.25克每一觸媒樣品個別地碾碎並碾磨5分鐘直至樣品達到細粉之稠度。然後使用

13 mm紅外壓丸器將均質化樣品壓製成丸粒。在Chromex Sentinel II光纖拉曼光譜儀上獲得拉曼光譜。在785 nm下使用40 mW照射樣品激發得到光譜，其中暴露時間為10秒且總共掃描20次。在掃描之前及之後目測檢查樣品以尋找任一雷射損壞證據。

表7.所觀察到之本發明觸媒D及比較觸媒E之拉曼峰位置

峰編號	觸媒E (cm^{-1})	觸媒D (cm^{-1})
1	108	107
2	142	138
3	216	217
4		356
5	368	380
6		566
7	833	
8		848
9		899
10	907	
11	955	954
12	985	986
13	1051	

觸媒D及觸媒E之個別拉曼光譜顯示於圖4中。展示於圖4中之拉曼光譜涵蓋本發明及比較觸媒中每一者之拉曼光譜之約200 cm^{-1}至約2100 cm^{-1}之頻率範圍。

注意，本發明觸媒D之拉曼光譜展示比較觸媒E未表現之某些拉曼帶，因此使得其特徵拉曼光譜可不同於比較觸媒E之拉曼光譜。舉例而言，本發明觸媒在566.4 cm^{-1}、848.3 cm^{-1}及898.9 cm^{-1}處展示拉曼峰，但比較觸媒在此等頻率處未展示拉曼峰。

與比較觸媒相比，本發明觸媒之拉曼光譜指示本發明觸媒在900 cm^{-1} 800 cm^{-1}範圍內展示Mo=O拉伸模式之不同分

佈，其中拉曼光譜在848 cm^{-1}及899 cm^{-1}處顯示Mo=O帶，從而暗示觸媒之MoO_6組份之更有序環境及更少變形。本發明觸媒在566 cm^{-1}處之不對稱MoO_3彎曲亦更明顯。

拉曼光譜之此等差異證實本發明觸媒較比較觸媒且具體而言浸漬型觸媒更為獨特。本發明觸媒之獨特性藉由如本文說明之其改良之催化性能進一步證實。

【圖式簡單說明】

圖1展示本發明觸媒之實施例及兩種比較觸媒之反應器產物液體中硫之重量%隨觸媒陳化而變化之曲線，其中速率常數係在殘渣進料之實驗氫化脫硫中使用該等觸媒來測定。

圖2展示本發明觸媒之實施例及比較觸媒之氫化脫硫(HDS)活性隨觸媒陳化而變化之曲線，其中速率常數係在殘渣進料之實驗氫化脫硫中使用該等觸媒來測定。

圖3展示自使用本發明觸媒之實施例及比較觸媒之殘渣進料之實驗氫化脫硫得到的液體產物之穩定化脫硫速率常數隨觸媒陳化而變化之比較曲線。

圖4展示本發明觸媒D之拉曼光譜及比較觸媒E之拉曼光譜。拉曼頻率係標度於在約100 cm^{-1}至約2100 cm^{-1}範圍內橫座標(x-座標)上。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於處理重烴進料之自激活之氫化處理觸媒，其中該觸媒包含：藉由以下步驟製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒，其中該經煅燒微粒包含按金屬且以該經煅燒微粒之總重量計以在1重量%至10重量%範圍內之量存在之鉬、及以使得該鎳-對-該鉬之[重量]比小於0.4之量存在之鎳，且其中該經煅燒微粒具有以下孔徑分佈：該經煅燒微粒中直徑在70 Å至150 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於70%，該經煅燒微粒中直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少10%，且該經煅燒微粒中直徑大於1000 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的1%至10%，且其中該經煅燒微粒之特徵在於且展示在546 cm^{-1}至586 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰之拉曼光譜。
2. 如請求項1之觸媒，其中該經煅燒微粒包含不含鈷之材料。
3. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒按金屬且以該經煅燒微粒之總重量計包含小於0.1重量%之鈷。
4. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒基本上係由無機氧化物、鉬及鎳組成。
5. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒包含鎳，以使得該鎳-對-該鉬之[重量]比大於0.01。

6. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒以作為金屬之該鉬計包含佔該經煅燒微粒之總重量小於9.5重量%之量的鉬。

7. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒以作為金屬之該鉬計包含佔該經煅燒微粒之總重量的至少2重量%之量的鉬。

8. 如請求項1或2之觸媒，其中該經煅燒微粒中直徑大於350 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少5%。

9. 如請求項1或2之觸媒，其中用以提供該經煅燒微粒之該微粒之該煅燒係在受控溫度條件下實施有效提供該具有期望孔結構之經煅燒混合物之煅燒時間段，其中該煅燒溫度係在約700℃(1292℉)至約790℃(1454℉)範圍內。

10. 一種方法，其包含：在適於提供自激活觸媒之自激活之處理條件下使鎳含量在2 ppmw至250 ppmw範圍內、釩含量在5 ppmw至250 ppmw範圍內及硫含量在2 wt%至8 wt%範圍內之重烴進料與該自激活觸媒接觸，該自激活觸媒包含藉由以下步驟製造之包含共研磨混合物之經煅燒微粒：將無機氧化物粉末、三氧化鉬粉末及鎳化合物共研磨且然後使該共研磨混合物形成微粒，煅燒該微粒，藉此提供該經煅燒微粒，其中該經煅燒微粒包含按金屬且以該經煅燒微粒之總重量計以在1重量%至10重量%範圍內之量存在之鉬、及以使得該鎳-對-鉬之[重量]比小於0.4之量存在之鎳，且其中該經煅燒微粒具有以下孔徑分佈：該經煅燒微粒中直徑在70 Å至150 Å範圍內之

孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的小於70%，該經煅燒微粒中直徑在130 Å至300 Å範圍內之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少10%，且該經煅燒微粒中直徑大於1000 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的1%至10%，且其中該經煅燒微粒之特徵在於且展示在546 cm^{-1}至586 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰之拉曼光譜。

11. 如請求項10之方法，其中該等處理條件包括在2298 kPa (300 psig)至20,684 kPa(3000 psig)範圍內之反應壓力；在340℃ (644°F)至480℃ (896°F)範圍內之反應溫度；在0.01 hr^{-1}至3 hr^{-1}範圍內之液體小時空間速度(LHSV)；及在89 m^3/m^3 (500 SCF/bbl)至1781 m^3/m^3 (10,000 SCF/bbl)範圍內之氫氣處理氣體速率。

12. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒包含不含鈷之材料。

13. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒按金屬且以該經煅燒微粒之總重量計包含小於0.1重量%之鈷。

14. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒基本上係由無機氧化物、鉬及鎳組成。

15. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒包含鎳，以使得該鎳-對-該鉬之[重量]比大於0.01。

16. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒以作為金屬之該鉬計包含佔該經煅燒微粒之總重量小於9.5重量%之量的鉬。

17. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒以作為金屬

之該鉬計包含佔該經煅燒微粒之總重量的至少2重量%之量的鉬。

18. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒中直徑大於350 Å之孔佔該經煅燒微粒之總孔體積的至少5%。

19. 如請求項10或11之方法，其中用以提供該經煅燒微粒之該微粒之該煅燒係在受控溫度條件下實施有效提供該具有期望孔結構之經煅燒混合物之煅燒時間段，其中該煅燒溫度係在約700℃(1292°F)至約787.7℃(1450°F)範圍內。

20. 如請求項10或11之自激活之氫化處理觸媒，其中該經煅燒微粒之特徵進一步在於其拉曼光譜在828 cm^{-1}至868 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰。

21. 如請求項10或11之自激活之氫化處理觸媒，其中該經煅燒微粒之特徵進一步在於其拉曼光譜在879 cm^{-1}至919 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰。

22. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒之特徵進一步在於其拉曼光譜在828 cm^{-1}至868 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰。

23. 如請求項10或11之方法，其中該經煅燒微粒之特徵進一步在於其拉曼光譜在879 cm^{-1}至919 cm^{-1}頻帶範圍內包括拉曼峰。

八、圖式：

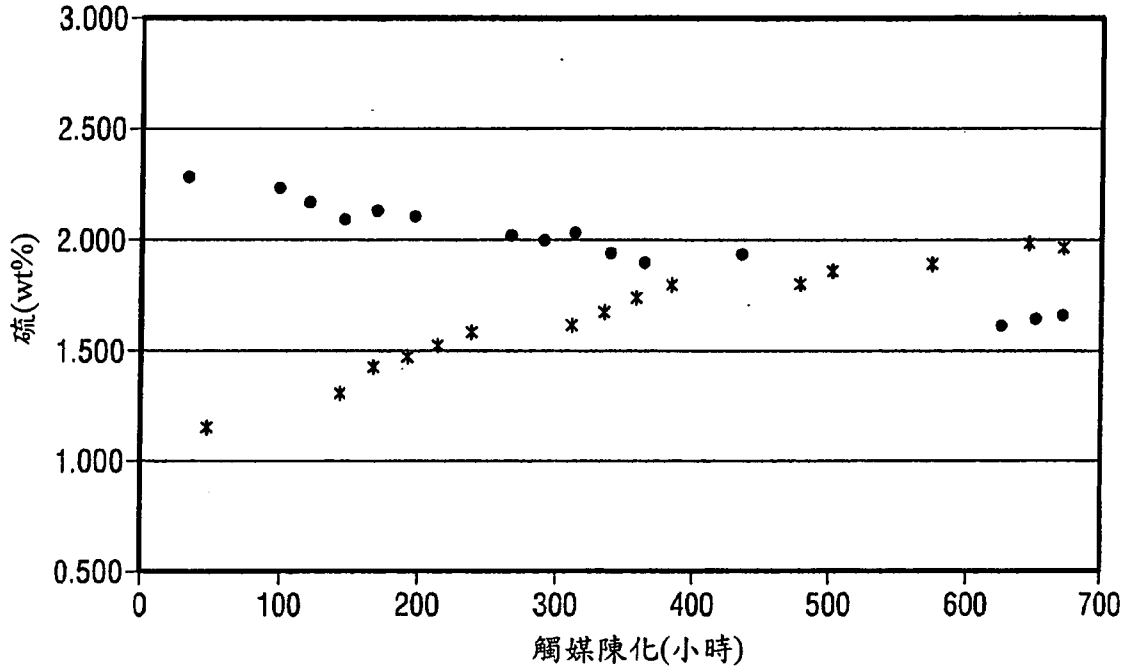

3.000
2.500
2.000
1.500
1.000
0.500
硫(wt%)
0
100
200
300
400
500
600
700
觸媒陳化(小時)

圖1

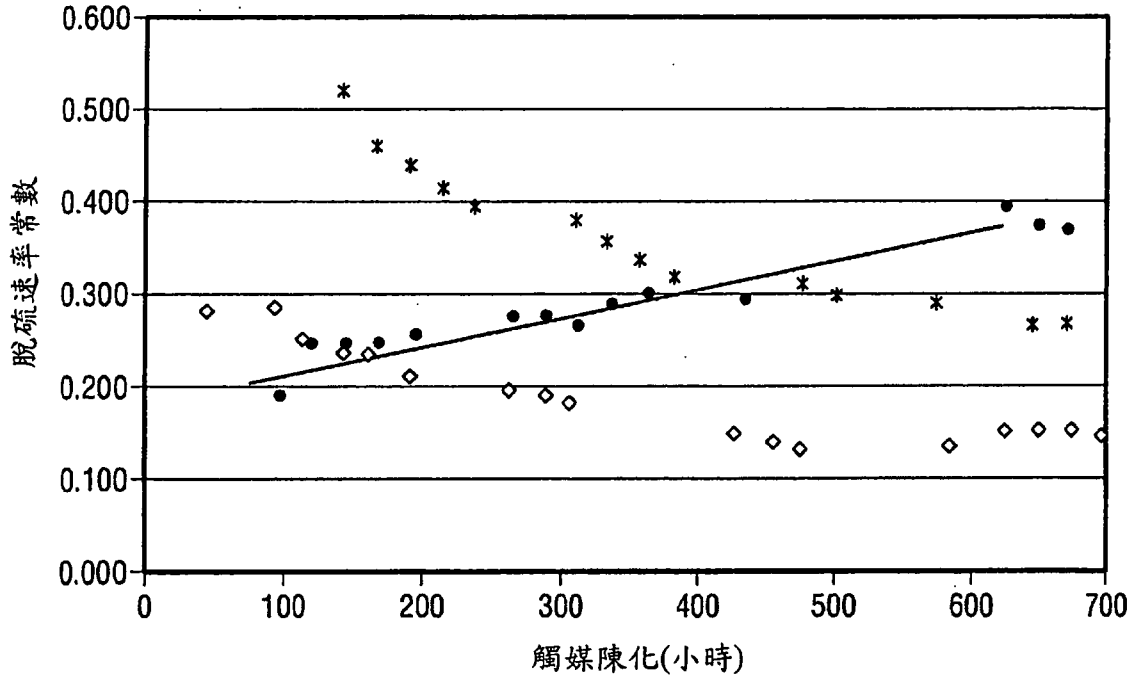

0.600
0.500
0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
脫硫速率常數
0
100
200
300
400
500
600
700
觸媒陳化(小時)

圖2

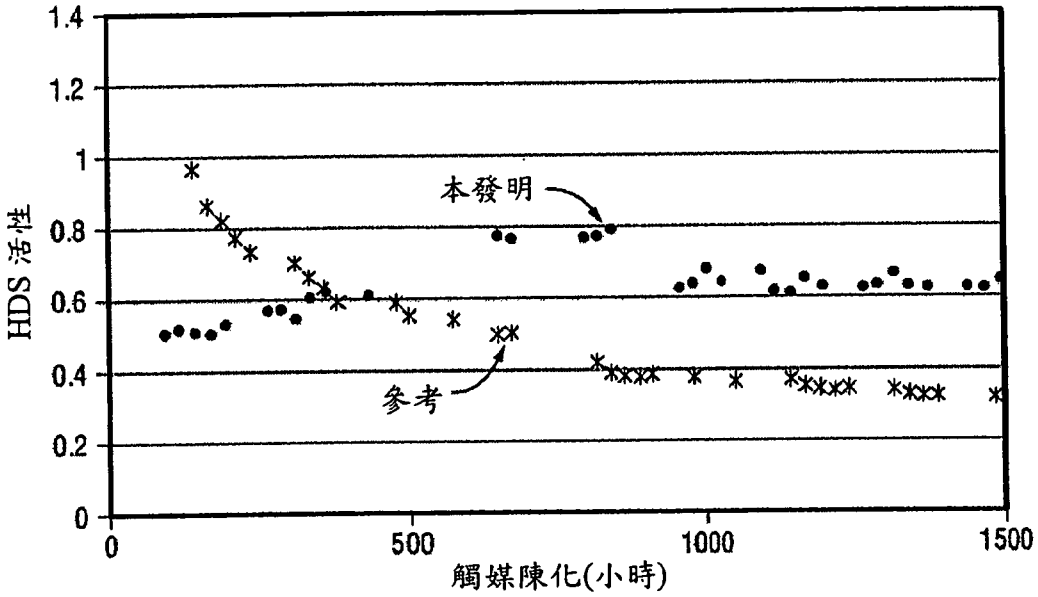

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
HDS 活性
本發明
參考
0
500
1000
1500
觸媒陳化(小時)

圖3

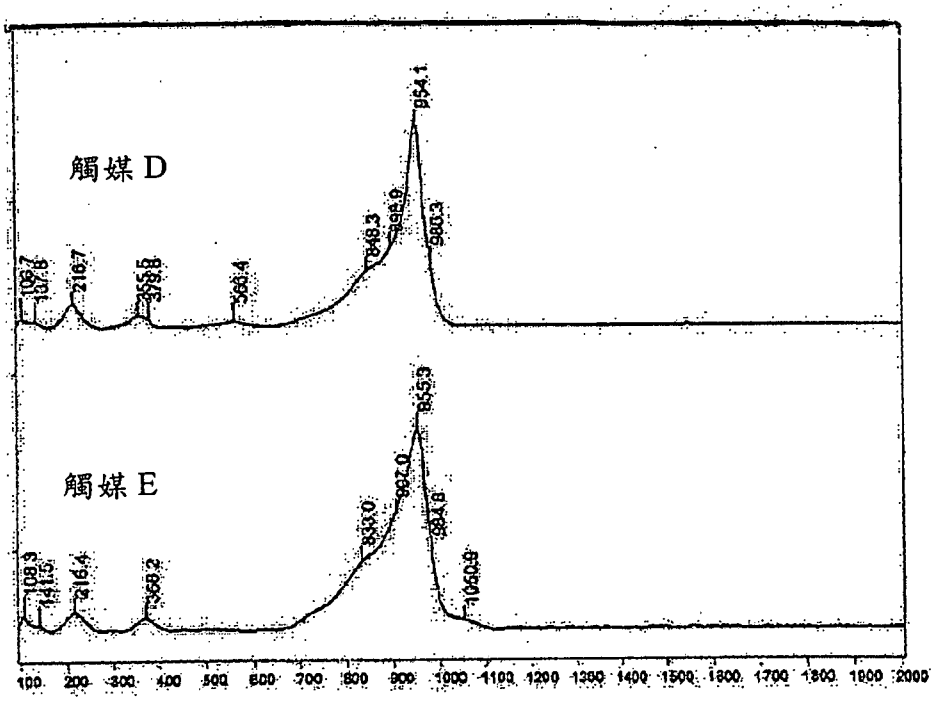

觸媒 D
觸媒 E
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000

圖4