

公告本

I227172

申請日期	91 7 26
案 號	91116667
類 別	B01J 29/48, 23/882, 23/883, 27/85, 27/19, 1/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	輕油之加氫轉化用催化系統
	英 文	Catalytic System for Hydroconversion of Naphtha
二、發明 人 創作	姓 名	(1)喬格·特加達 (4)雷歐納多·艾斯卡藍特 (2)尼爾森P·馬提尼茲 (5)約瑟M·拉勞力 (3)約瑟·安東尼歐·培瑞茲 (6)約瑟A·薩拉紮
	國 籍	委內瑞拉
三、申請人	住、居所	(1)委內瑞拉阿多米蘭達聖安多尼歐得洛斯阿托斯洛薩利托主大道 3-B (2)委內瑞拉阿多米蘭達聖安多尼歐得洛斯阿托斯夸塔艾米立卡拉一帕爾奎 E1 雷堤洛 2da 艾塔帕 (3)委內瑞拉阿多米蘭達 E1 帕奎爾-卡力紮卡拉中央路 17 號 (4)委內瑞拉阿多米蘭達聖安多尼歐得洛斯阿托斯 C.R.拉西拉 B.匹索 12-121 號拉莫利塔 (5)委內瑞拉阿多米蘭達洛斯提克斯奎凱普洛卡拉卡洛尼 67 號 (6)委內瑞拉阿多米蘭達潘得阿楚卡 107 號-卡力紮
	姓 名 (名稱)	安德納有限公司
代 表 人 姓 名	國 籍	委內瑞拉
	住、居所 (事務所)	委內瑞拉加拉卡斯 1010A 阿柏達都 76343 號
	代 表 人 姓 名	克莉斯提娜·印帕拉托

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 2001.8.17 案號： 09/932,297, 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (/)

發明背景

本發明關於一種催化系統，其係有利於例如輕油之碳氫化合物進料的加氫轉化。

許多國家已經實施環境立法和節約能源政策，其將嚴厲的規則理想化，以便大大降低例如硫之污染物的排放。

清潔空氣法案修正和其他立法已經命令硫、烯烴、芳香族化合物以及類似者降低排放程度，它們乃視為有害於污染程度。

汽油調和組份總合的一個體積來源是輕油，特別是 FCC 輕油，其係汽油調和組份總合中大約 80%之硫的來源。此外，此種 FCC 輕油也構成了汽油調和組份總合中總量的大約 40%(體積)。

很明顯地，FCC 輕油是一種為了減少硫而要處理的重要進料。

已經發展多種加氫轉化方法來處理此種原料，以便降低其硫含量。一種方法乃牽涉到第一階段，其中大致除去了硫和氮，但是其中原料所包含的烯烴也大大地飽和。於此種方法中，烯烴的飽和導致辛烷值有所損失，並且採用第二階段處理以便恢復損失的辛烷值。

在汽油的再形成中，預期會發生辛烷損失，特別是由於烯烴氫化(hydrogenation of olefins, HDO)的緣故。此損失乃經由裂解反應、異構化、芳香化以及類似者而補償或恢復，其可以在前述反應的第二階段期間來完成。

加氫轉化觸媒傳統上對於進料中的氮敏感，並且可能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

需要做進料前處理以移除氮，此對製備過程而言也增加了一個步驟和額外的成本。

當然，任何需要的第二階段或步驟增加了例如輕油之餾分的處理成本，因此存在著降低硫和氮而不負面影響辛烷值(RON、MON)之改良方法的需要。

因此本發明的主要目的是要提供一種使用相同東西的觸媒和方法，藉以避免需要額外的反應區。

本發明的進一步目的是要提供一種使用相同東西的觸媒和方法，其中完成了加氫脫硫和加氫脫氮。

本發明的又一個目的是要提供一種觸媒，其能抵抗氮並且可以避免從進料除去氮之前處理的需要。

本發明的其他目的和優點將會在底下顯現。

發明綜述

根據本發明，已經毫無困難地達到前面的目的和優點。

根據本發明，乃提供了一種加氫轉化觸媒，其在原料加氫脫硫中發揮作用，同時又維持了辛烷數目，該觸媒包括支持物，此支持物包括沸石和氧化鋁的混合物，該沸石的 Si/Al 比例是在大約 1 和大約 20 之間，該觸媒並且包括在該支持物上的活性相，其包括選自元素週期表第 6 族的第一金屬、選自元素週期表第 8、9 和 10 族所組成之一群的第二金屬以及選自元素週期表第 15 族的第三元素。

進一步根據本發明，則提供了一種碳氫化合物原料之加氫轉化的方法，該方法包括提供具有起始硫含量和起始

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

烯烴餾分的碳氫化合物進料；提供加氫轉化觸媒，其包括支持物，此支持物包括沸石和氧化鋁的混合物，該沸石的Si/Al比例是在大約1和大約20之間，該觸媒並且包括在該支持物上的活性相，其包括選自元素週期表第6族的第一金屬、選自元素週期表第8、9和10族所組成之一群的第二金屬以及選自元素週期表第15族的第三元素；並且在加氫轉化的條件下將該進料暴露於該觸媒，如此以提供具有低於該起始硫含量之最終硫含量的產物。最終產物的烯烴含量依照用於處理原料的操作條件而有所變化。在某些情形下，烯烴保留得非常高，而對於其他的情形而言，烯烴含量乃大致低於起始的烯烴含量。然而有利地來看，本發明的觸媒提供了增加異石蠟對正石蠟的比例，以及提供了降低正石蠟的分子量，其中正石蠟乃用於改善產物的辛烷等級並且幫助補足本身在任何情形中降低的烯烴損失。

圖式簡述

接下來是參考所附圖式的本發明之較佳具體態樣的詳細描述，其中：

圖1 示範說明多種碳氫化合物餾分之碳原子與研究辛烷數目(research octane number, RON)之間的關係；

圖2 示範說明幾種原料和利用不同種觸媒所進行之方法的處理溫度與平均分子量之間的關係；以及

圖3 示範說明不同種觸媒之 Δ 辛烷(Δ Road)與HDS(hydrodesulfurization, 加氫脫硫)活性之間的關係。

詳細描述

五、發明說明 (4)

本發明關於例如輕油的碳氫化合物原料之加氫轉化用的觸媒和催化系統，並且提供了降低輕油原料部份中的硫，而不實質降低辛烷值(降低辛烷值對於使用傳統觸媒的氫處理而言很常見)。

例如輕油餾分和類似者之特定碳氫化合物餾分的辛烷值，已經發現與當中包含之多種碳氫化合物餾分的碳原子數目有關。一種重要的餾分是烯烴餾分，並且此餾分已經發現當接受傳統的加氫脫硫(HDS)觸媒時極易受到影響。結果是例如輕油的多種汽油調和組份總合添加劑(其必須以HDS 觸媒處理)降低了辛烷值，並且需要第二處理階段來恢復辛烷值。

圖 1 顯示研究辛烷數目(RON)與典型汽油調和組份總合餾分之多種碳氫化合物餾分的碳原子數目之間的關係。如圖所示，RON 值隨著每種餾分(包括烯烴)之碳原子數目的增加而大致地降低。

根據本發明，已經設計出一種催化系統，其有利地提供優異的 HDS 活性，並且也提供優異的加氫轉化活性，而避免了傳統氫處理催化系統所引起之辛烷值的實質降低。此外，本發明的催化系統能忍受氮，因此可以用於單一處理階段或反應器，來處理具有硫、氮和類似者的原料，並且提供硫和氮含量有實質降低而辛烷值未改變或稍微降低(並且在某些情形下有改善)的產物。

根據本發明，催化系統包括支持組分以及在支持組分上的活性相。根據本發明的支持組分最好是矽和鋁結構，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (5)

例如沸石、矽酸鋁、氧化矽和氧化鋁混合物以及類似者。根據本發明，已經發現只要沸石中矽對鋁的比例是在大約 1 和大約 20 之間，則在具有實質加氫轉化活性下可以達成優異的 HDS 活性、對氮有忍受性以及良好的 HDN(hydrodenitrogenation, 加氫脫氮)活性。Si/Al 比例是很重要的，其中較高的比例導致不良的加氫轉化活性，因而導致辛烷值損失。沸石的 Si/Al 比例最好是小於約 15，更好則是小於約 12。具有 11.7 之 Si/Al 比例的 ST-5 沸石乃特別適合本發明。

支持物最好是沸石和氧化鋁的混合物，而較佳的沸石是 MFI 沸石，最佳的則是前面所列的 ST-5 沸石。適合的 ST-5 沸石乃揭示於美國專利第 5,254,327 號。此種沸石可以與適當份量的氧化鋁結合，以提供所要的酸催化。此種沸石已經發現能提供優異的選擇性裂解和異構化活性，同時避免辛烷損失。

要沉積在支持物上或者與之一起提供的活性金屬相最好包括選自元素週期表第 6 族(CAS 的 VIB 族)的第一金屬，最佳的是鉬。活性金屬相也包括最好選自元素週期表第 8、9 和 10 族(CAS 的 VIII 族)所組成之一群的第二金屬，較佳的是鎳、鈷或其混合物，最佳的是鈷，以及選自元素週期表第 15 族(CAS 的 VA 族)的第三元素，最佳的是磷。

根據本發明，觸媒最好包括具有至少大約 1%(重量)之第一金屬(第 6 族)、至少大約 0.5%(重量)之第二金屬(第 8、9 和 10 族)以及至少大約 0.2%(重量)之第三元素(第 15 族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (b)

)的金屬活性相。更佳而言，觸媒包括份量在大約 2%和大約 15%(重量)之間的第一金屬(最好是鉬)、份量在大約 0.5%和 / 或大約 8.0%(重量)之間的第二金屬(最好是鎳或鈷)以及份量在大約 0.5%和大約 5%(重量)之間的第三元素(最好是磷)。根據本發明，上述支持物之活性金屬和元素的組合已經發現能提供所要的 HDS 和 HDN 活性與其他補償烯烴氫化(HDO)的活性，如此以提供具有可接受之辛烷值的最終產物。

如實施例中所示範的，根據本發明的觸媒有利地提供了增加異石蠟對正石蠟的莫耳比例，同時也降低了正石蠟餾分的分子量，此二者都改善了最終產物的辛烷值，因而實質地補償了觸媒的 HDO 活性。

根據本發明，觸媒的酸度也已經發現是與對氮所要的忍受度和酸觸媒活性(例如選擇性裂解和異構化反應)有重要的關係。

根據本發明之適合的觸媒可以使用已知的技術以及遵循此技藝中一般技術者所熟知的方法來製備。沸石最好是在質子形式下與氧化鋁混合，並且兩者皆呈粉末形式，而沸石和氧化鋁最好是以大約 10%和大約 90%(重量)之間的沸石以及大約 90%和大約 10%(重量)之間的氧化鋁的比例來混合。對於沸石和氧化鋁的混合物，也可以加入膠溶劑，舉例而言像是乙酸以及類似者，份量最好是在大約 0.5%和大約 3.0%(重量)之間，而所得的混合物成糊膏狀，並將其擠製成適當的形式，舉例而言例如 1/16"的擠製物。然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

擠製物加以乾燥，最好是在室溫下，然後是在 120°C 的溫度下乾燥，接著乾燥的擠製物在例如大約 550°C 的溫度下煨燒大約 2~4 小時。煨燒最好可以在每小時增加 60°C 的加熱速率下進行，直到達到所要的溫度為止。

煨燒之後，擠製物最好滲透以第 15 族的活性元素(最好是磷)以及第 6 族的活性金屬(最好是鉬)。此滲透步驟之後，滲透的擠製物加以乾燥(例如使用相同的程序)，最好是在室溫然後在 120°C 的溫度，並且乾燥之後，擠製物進一步滲透以第 8、9 或 10 族的金屬，最好是鎳和 / 或鈷，如此以完成活性金屬相滲透在支持結構上。當然，觸媒也可以不同的方式做滲透，並且可以使用任何已知的技術或方法來製備。

滲透的擠製物然後再次於室溫下乾燥，接著在 120°C 下乾燥，並且以前述的加熱速率在大約 550°C 下煨燒足夠的時間，則完成了觸媒。

觸媒也可以藉由共同擠製沸石、氧化鋁和活性金屬來製備。擠製物在同一時間形成和滲透，並且使用上述類似的方法加以乾燥和煨燒。

使用之前，觸媒可以接受活化、預先硫化以及此技藝中一般技術者所熟知的其他步驟，此時觸媒已準備好要用於根據本發明的加氫轉化方法。

本發明之觸媒所特別適合的原料是輕油原料，最好是具有至少大約 5%(重量)烯烴之未氫化處理的 FCC 輕油 (C9+)，舉例來說，例如可以得自 Amuay 或其他煉油者。

五、發明說明 (8)

此種組成物的典型特徵乃列於底下的表 1。

表 1

內含物	組成(重量%)
石蠟	3.09
異石蠟	12.2
烯烴	8.6
環烷	10.3
芳香族	61.6
未確認者, C13+	1.7
硫	1930 ppm
氮	186 ppm

當然，根據本發明的觸媒可有利地與極多樣的原料一起使用，並且表 1 所列的進料僅僅是適合進料的範例。然而，適合以本發明觸媒來處理的進料之特別想要的特徵，乃包括至少需要 HDS(以及視需要也要 HDN)的進料，其包含烯烴餾分並且是要加入汽油調和組份總合者。原料可以進一步包含至少大約 1 ppm 重量的氮。以此種原料而言，本發明的觸媒有利地用於提供 HDS 和 HDN 活性，而又有優異的加氫轉化活性。

根據本發明，以本發明的觸媒來處理此種原料的方法包括提供適合的觸媒和原料，以及在加氫處理的條件下將該原料暴露於該觸媒，而加氫處理的條件包括大約 230°C 和大約 450°C 之間的溫度、大約 100 psi 和大約 1000 psi 之間的壓力、大約 0.5 h⁻¹ 和大約 20.0 h⁻¹ 之間的空間速度 (space velocity, LHSV) 以及大約 100 和大約 650 之間的氫 / 原料比例。

在此方面，本發明的觸媒可以有利地提供於單一的反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

應器，或者於兩個或更多個反應器，並且如果想要的話，它們之間可使用不同的組態，或者與設計用於提供可能對於特定原料(或者考慮中的相同原料)係想要之其他活性的其他觸媒結合使用。然而，本發明的觸媒允許於單一反應器中得到想要的結果，這是特別有利的。

如此處理的原料具有起始硫含量和起始烯烴餾分，典型上也有起始氮含量。所得的產物將會有實質降低的硫含量，較佳還有實質降低的氮含量，並且當想要時將有實質降低的烯烴含量，或者視所用的操作條件而定而有所要不同的烯烴保持，而沒有使用傳統觸媒做加氫處理所常見的辛烷值降低。

該方法可以利用多個床來進行，多個床是在相同的反應器中或者是在不同的反應器中。此外，已發現用於本發明觸媒的方法溫度最好是在大約 250°C 和大約 410°C 之間的溫度，更高的溫度可導致液體產出損失。

如底下所列之實施例將會示範的，本發明的觸媒提供優異的 HDS 活性、對氮的存在有忍受性也有 HDN 活性、所要的 HDO 活性，並且有利地提供高的加氫轉化活性，藉此降低目前使用傳統氫處理觸媒所經歷之對辛烷值的不利衝擊。

由於對氮的忍受性和良好的加氫轉化活性，本發明的觸媒可有利地用於最終產物具有可接受之硫含量的單一反應器中，並且不需要恢復辛烷值，而且觸媒並未快速地失去活性，不需要對氮做前處理。

五、發明說明 (/ °)

下面的實施例示範本發明之觸媒用於處理輕油原料的效果。此資料係使用具有 10~40 c.c. 容量反應器的高壓機器設備所獲得，並且使用底下的一般方法。

將已決定體積的乾觸媒進給至長 43 公分、內徑 3.5 公分的不鏽鋼反應器。預先硫化的進料是藉由每 60 c.c. 的輕油添加 0.9 c.c. 的二硫化碳或二甲基二硫化物 (DMDS) (1.5 體積%) 而製備。觸媒床乃利用此預先硫化的進料而在底下的操作條件下加以活化和 / 或預先硫化。

對於 40 c.c. 的觸媒：

壓力：400 PSIG

H₂ 流量：195 c.c. / 分鐘

預先硫化原料流量：25.6 c.c. / 小時

溫度：159°C (1 小時)、240°C (1 小時)、280°C (2 小時)

對於 30 c.c. 的觸媒：

壓力：400 PSIG

H₂ 流量：146 c.c. / 分鐘

預先硫化原料流量：19.2 c.c. / 小時

溫度：150°C (1 小時)、240°C (1 小時)、280°C (2 小時)

對於 20 c.c. 的觸媒：

壓力：400 PSIG

H₂ 流量：97.33 c.c. / 分鐘

預先硫化原料流量：12.8 c.c. / 小時

溫度：150°C (1 小時)、240°C (1 小時)、280°C (2 小時)

對於 10 c.c. 的觸媒：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(II)

壓力：400 PSIG

H₂ 流量：36 c.c. / 分鐘

預先硫化原料流量：6.4 c.c. / 小時

溫度：150°C (1 小時)、240°C (1 小時)、280°C (2 小時)

在所有的情況中，LHSV 為 0.641/h，H₂ / 原料的關係為 365 N v/v。依據方法的要求，利用活化溫度如此以提供 330°C 或 280°C 的最終值。

觸媒活化之後，進行催化評估。以測試比例(bench scale)而言，所用的典型操作條件為 280 和 380°C 之間的溫度、600 psig 的固定壓力、1 和 3 h⁻¹ 之間的空間速度以及 440 N v/v 的 H₂ / 原料關係。

實施例 1

包含 Ni、Mo 和 P(18 重量%)而支持於氧化鋁上之 10 c.c.的商用氫處理觸媒(HDT1)在 280°C 加以活化，並且使用得自 Amuay 煉油廠的 FCC C9+輕油而根據上述的方法加以評估。結果顯示於表 2。

表 2

操作條件	傳統觸媒，HDT1 NiMoP/Al ₂ O ₃				原料，得自 Amuay 的 FCC C9+輕油
	1	1	1	1	
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1	
壓力, psig	600	600	600	600	
溫度, °C	300	320	340	360	
小時	7	12	15	20	
產物品質					
硫, ppm	153	52	45	43	1930
氮, ppm	12	<5	<5	<5	186

五、發明說明 (12)

烯烴，重量%	0.623	0.620	0.615	0.512	8.610
i-p/n-p比例*	3.10	3.12	3.10	3.12	3.14
正石蠟的平均分子量	136.0	135.8	135.7	135.7	137.5
HDS，重量%	92.1	97.3	97.8	97.8	
HDN，重量%	93.5	>97	>97	>97	

*異石蠟 / 正石蠟的比例

得到對於烯烴的高氫化活性(在 93.0 和 94.2 重量%之間的 HDO)。當溫度從 300 增加到 360°C 時，HDS 活性(加氫脫硫)如所預期地隨著溫度從 92.1 增加到 97 重量%，HDN(加氫脫氮)以類似的方式在 93.5 和大於 97 重量%之間變化。然而，正石蠟的平均分子量非常接近原料中之正石蠟的平均分子量，顯示酸催化非常差。

實施例 2

商用可分散的氧化鋁 B(Condea™)與質子形式下包含 11.7 之 Si/Al 比例的 MFI 沸石(ST-5)混合(見表 3 的化學組成)，兩者皆為粉末，混合比例為 50%(重量)的 ST-5 和 50%(重量)的氧化鋁。

表 3

MFI沸石	化學式	nAl (10 ²⁰ / 克)	晶體尺寸(微米)	表面積(平方公尺 / 克)
ST-5	Na _{0.23} H _{7.38} Si _{88.4} O ₁₉₂	7.5	0.8	332

* nAl (10²⁰ / 克)：由化學式和亞佛加厥數(6.02×10²³)計算之所有 Bronstad 位置的數目

在兩固體混合的過程中，以每毫生酸對 2.4 公克固體的比例來添加 2.5 重量%的乙酸。混合之後，使固體通過雙重擠壓混合器，直到材料均質化為止。此混合之後。由糊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

膏加以擠製，如此以形成 1/16”的擠製物。

擠製物在室溫下加以乾燥。之後使它們接受 120°C 的溫度。乾燥之後，它們在 550°C 的爐中再煨燒至少 2 小時。為了達到此溫度，使用每小時 60°C 的加熱速率。煨燒之後，使用溼度計來決定相較於庚鉬酸鉍加上 85%(重量)磷酸之溶液體積的水合體積，庚鉬酸鉍加上磷酸的溶液將會用於滲透。決定以及選擇庚鉬酸鉍和磷酸的量，以於最終觸媒中沉積 12~13 重量%的鉬和 2.7~3.0 重量%的磷。

此滲透之後，擠製物在室溫和 120°C 下加以乾燥。乾燥之後，使用溼度計以決定需要在最終觸媒中沉積 2.1~2.3 重量%的鎳之硝酸鎳溶液的體積，並且進行滲透。

最後，擠製物再次在室溫和 120°C 下加以乾燥，然後使用每小時 60°C 的相同加熱速率在 550°C 下煨燒 2 小時。此觸媒在此記為 HYC1 (NiMoP/ST-5+Al₂O₃)觸媒，並且是根據本發明的觸媒。

實施例 3

表 4 顯示以根據實施例 2 所製備的 10 c.c.之 HYC1 觸媒所得到的結果。觸媒乃根據實施例 1 所述的程序加以評估。

表 4

操作條件	加氫轉化觸媒，HYC1 原料，得自Amuay NiMoP/ST-5+Al ₂ O ₃ 的FCC C9+輕油			
	1	1	1	1
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1
壓力, psig	600	600	600	600
溫度, °C	300	320	340	360

五、發明說明 (14)

小時	7	10	14	18	
產物品質					
硫, ppm	261	136	80	74	1930
氮, ppm	39	44	22	8	186
烯烴, 重量%	3.659	3.454	3.347	3.256	8.610
i-p/n-p比例	4.10	3.56	3.45	3.30	3.14
正石蠟的平均分子量		119.2	112.5	106.2	137.5
HDS, 重量%	86.5	93.0	95.9	96.2	
HDN, 重量%	79.0	76.4	88.0	95.5	

可以看到 HYC1 觸媒在加氫脫硫(HDS)上具有適當的活性，其隨著溫度從 300 增加到 360°C 而增加(在 86.3 和 96.2 之間)。HDS 活性乃低於商用觸媒(HDT1)所得到的，特別是在低溫時，然而它們在高溫下類似。此觸媒的烯烴氫化(HDO)是適當的，維持大約 40 重量%的起始烯烴含量。相較於 HDT1 觸媒，HYC1 觸媒的正石蠟的平均分子量比較低，並且隨著溫度從 300 增加到 360°C 而降低。此顯示 HYC1 觸媒具有非常重要的酸功能。另一個重要方面則是異石蠟 / 正石蠟的比例，當使用 HYC1 觸媒時其實質上較高。

此實施例示範了：相較於 HDT1 觸媒而言，即使此觸媒在 HDS 的活性於低溫下稍微降低，但是 HDS 活性在高溫下係非常相似，並且還有 HYC1 觸媒的 HDO 較低、實質降低正石蠟的平均分子量以及異石蠟 / 正石蠟的比例比較高的優點，此並未發生於 HDT1 觸媒。使用 HDT1 觸媒，這些碳氫化合物的氫化導致降低了有助於得到高辛烷數目的關鍵成分，並且 HDT1 觸媒並未顯現極為重要的酸功能來產生其他有用於避免辛烷損失的關鍵成分。

五、發明說明 (15)

實施例 4

依照實施例 2 的程序，使用氧化鋁和同樣具有 11.7 之 Si/Al 關係的 ST-5 沸石而製備類似的觸媒，但是使用鈷而非鎳(來自硝酸鈷)來進行滲透。所得觸媒(記為 HYC2)的鈷、鉬、磷元素的含量顯示於表 5。

表 5

化學分析(重量%)	
鉬	8.10
磷	1.30
鈷	2.70
Mo+Co+P	12.10
Co / Co+Mo (原子比例)	0.35

實施例 5

使用類似實施例 1 的程序來評估 HYC2 觸媒。不同處在於將 30 c.c.的觸媒加以活化，而溫度的改變為 150°C (1 小時)、240°C (1 小時)、280°C (2 小時)，並且使用三種不同的輕油，分別為 HVN 輕油、氫處理過的 C9+ FCC(其加有二甲基二硫化物以維持硫化觸媒的 CoMoP 相)以及未氫處理的 C9+ FCC。進料特徵與操作條件和結果一起列於表 6。

表 6

原料	原料-1	原料-2	原料-3	原料-4
硫, ppm	588 (DMDS)	633 (DMDS)	1780	2010
總共氮, ppm	5	5	207	130
組成, 重量%				
烯烴, 重量%	0	1.975	8.127	7.984
i-p/n-p比例	1.59	4.51	3.47	-
RON機			87.4	92.6

五、發明說明 (16)

MON機						75.9		81.5
ROAD						81.7		87.1
操作條件								
原料	1	2	2	3	3	3	3	4
壓力, psig	600	600	600	600	600	600	600	600
溫度, °C	280	280	300	300	320	360	370	370
H ₂ /HC的比例 , N/v/v	400	400	400	400	400	400	400	400
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1
小時	15	23	29	33	36	39	75	105
產物品質								
硫, ppm	-	-	-	181	60	50	33	39
氮, ppm							<5	<5
烯烴, 重量%	0	1.877	1.205	2.388	2.144	2.003	1.815	1.715
i-p/n-p比例	2.35	6.01	6.00	4.74	4.31	4.20	4.00	-
RON	-	-	-	-	-	-	86.5	91.7
MON	-	-	-	-	-	-	77.2	80.8
ROAD	-	-	-	-	-	-	81.9	86.3
HDS, 重量%	無	無	無	89.8	96.6	97.2	98.2	98.1
HDO, 重量%	無	無	無	70.6	73.6	75.4	77.7	78.5
ΔRON	-	-	-	-	-	-	-0.9	-0.9
ΔMON	-	-	-	-	-	-	1.3	-0.7
ΔROAD	-	-	-	-	-	-	0.2	-0.8

如表 6 所示，此實施例示範了 HYC2 觸媒能夠有效地使未氫處理的 FCC 輕油加氫脫硫，在 320°C 和 370°C 之間達到介於 96.6 和 98.2% 之間的 HDS 活性、適度的 HDO 活性，並且辛烷數目幾乎沒有損失。使用 HYC2 觸媒，結果 RON 僅損失 0.9，並且也觀察到 MON 有所增加(以原料-3 而言最高到 1.3)。

在 HVN 輕油(heavy virgin naphtha，重原生輕油，原料-1)的情況中，觸媒能夠把異石蠟 / 正石蠟的比例從 1.59

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

提昇至 2.35，並且在氫處理過之 FCC 輕油(原料-2)的情況中從 4.51 提昇至 6.01。此異石蠟 / 正石蠟的比例增加也發生於未氫處理的 FCC 輕油。

實施例 6

取得對應於美國專利第 5,576,256 號的觸媒(HYCPA1)來加以評估。用於製備此觸媒之 MFI 沸石的化學組成和一些物理性質乃列於表 7。

表 7

MFI沸石	化學式	nAl (10 ²⁰ / 克)	晶體尺寸 (微米)	表面積 (平方公尺 / 克)
	Na _{0.05} H _{5.15} Al _{5.2} Si _{90.8} O ₁₉₂	5.4	2~3	411

* nAl (10²⁰ / 克) : 由化學式計算之所有評定之 Bronstad 位置的數目

HYCPA1 觸媒中的元素含量則列於表 8。

表 8

HYCPA1 觸媒中的金屬含量百分比

化學分析(重量%)	
鉬	4.30
磷	0.71
鈷	2.10
鎳	0.41
鉻	0.06
Mo+Co+P	7.10
Co / Co+Mo (原子比例)	0.45

使用實施例 1 的觸媒評估程序，如此以評估 30 c.c.的 HYCPA1 觸媒。結果和用於評估此觸媒的操作條件顯示於表 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (18)

表 9

HYCPA1 催化系統的評估結果

原料	原料-1*	原料-2**	原料-3	原料-4
硫, ppm	588 (DMDS)	633 (DMDS)	1780	2010
總共氮, ppm	5	5	207	130
烯烴, 重量%	0	1.975	8.127	7.984
i-p/n-p比例	1.59	4.51	3.47	-
RON	-	-	87.4	92.6
MON	-	-	75.9	81.5
ROAD	-	-	81.7	87.1

操作條件							
原料	1	2	3	3	3	3	4
壓力, psig	600	600	600	600	600	600	600
溫度, °C	280	300	300	320	360	370	370
H ₂ /HC的比例 , N/v/v	400	400	400	400	400	400	400
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1
小時	32	48	56	59	62	107	131

產物品質							
硫, ppm	-	-	105	75	47	196	459
氮, ppm	-	-	25	20	11	-	-
烯烴, 重量%	0	0.187	0.373	0.567	0.581	2.186	2.642
i-p/n-p比例	2.21	5.18	4.19	4.11	3.87	3.77	-
RON	-	-	-	-	-	82.5	89.1
MON	-	-	-	-	-	74.0	79.0
ROAD	-	-	-	-	-	78.3	84.1

HDS, 重量%	無	無	94.1	95.8	97.4	89.0	77.2
HDO, 重量%	無	無	95.4	93.0	92.9	73.1	66.9
ΔRON	-	-	-	-	-	-4.9	-3.5
ΔMON	-	-	-	-	-	-1.9	-2.5
ΔROAD	-	-	-	-	-	-3.4	-3.0

*HVN 和 **HCN 氮處理過的

如表 9 所示, 此實施例示範了 HYCPA1 觸媒並未使未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

氫處理的 FCC 輕油維持 HDS 活性不變，因為 300°C 和 370°C 之間在介於 94.1 和 87.4 重量%之間變化的 HDS 活性經歷了重要的活性喪失，在 370°C 時降低到 77.2%，並且另一方面，使用原料 -3(RON=-4.9，MON=-1.9) 和原料 -4(RON=-3.5，MON=-2.5) 也呈現了辛烷數目的明顯損失。

在 HVN(原料-1)的情況中，此觸媒能夠有效地把異石蠟 / 正石蠟的比例從 1.59 提昇至 2.21，並且在氫處理過之 FCC 輕油(原料-2)的情況中從 4.51 提昇至 5.18。類似的結果也示範於未氫處理的 FCC 輕油(原料-3)。異石蠟 / 正石蠟的比例增加係低於 HYC2 觸媒所呈現的。

注意 HYCPA1 觸媒在 107 小時的操作時間之後顯現失去某些活性，如示範的 HDS 活性在 360°C、62 小時的 97.4 重量%降到 370°C、107 小時的 89.0 重量%所可清楚觀察到的，HDO 活性也是降低。

實施例 7

在此實施例中，測量使用實施例 5 的 HYC2 觸媒、實施例 6 的 HYCPA1 觸媒和傳統 HDT1 觸媒所得到之產物的平均分子量。測量在不同溫度進行之製程產物的平均分子量和 i-p/n-p 比例。結果和用於評估觸媒的操作條件顯示於表 10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (20)

表 10

原料分子量和 i-p/n-p 比例對於 Amuay 之未氫處理的 C9+ FCC 輕油使用 HYC2、HYCPA1 和 HDT1 觸媒的產品評估

原料性質	原料-3			原料-3*					
硫, ppm	1780			1930					
氮, ppm	207			186					
平均分子量									
石蠟	136.5			137.0					
異石蠟	138.7			140.1					
環烷	129.8			126.7					
芳香族	129.3			128.2					
i-p/n-p比例	3.47			3.14					
操作條件									
原料	3	3	3	3	3	3	3*	3*	3*
壓力, psig	600	600	600	600	600	600	600	600	600
溫度, °C	300	320	360	300	320	360	300	320	360
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
結果	HYC2			HYCPA1			HDT1		
平均分子量									
石蠟	130.4	116.9	102.1	133.3	131.6	121.5	136.0	135.8	135.7
異石蠟	126.3	125.8	119.6	135.6	131.6	132.8	134.9	134.8	134.3
環烷	122.6	123.5	122.3	122.4	123.9	122.8	121.9	121.6	122.0
芳香族	129.4	128.2	127.8	128.2	129.6	129.3	128.9	128.9	128.8
i-p/n-p比例	4.74	4.31	4.20	4.19	4.11	3.87	3.10	3.12	3.12

此表示範了根據本發明的 HYC2 觸媒在分子量降低的過程中比較有活性，特別是正石蠟的分子量降低以及 i-p/n-p 比例的增加。HYCPA1 和最後商用的 HDT1 觸媒在這些功能上就不是這麼有活性。關於這方面，HYC2 觸媒包含的 MFI 沸石具有 11.7 的 Si/Al 比例，HYCPA1 觸媒包含的 MFI 沸石具有 18 的 Si/Al 比例，而最後商用的 HDT1 觸媒並不包含沸石，只有氧化鋁。圖 2 做為一例子示範說明

五、發明說明 (續)

正石蠟的平均分子量隨著用於評估不同觸媒之操作溫度而變化的情形。

在圖 2 可以清楚觀察到在操作溫度介於 300 和 360°C 之間處理來自 Amuay 煉油廠之未氫處理的 C9+(FCC)輕油，HYC2 觸媒要比 HYCPA1 和 HDT1 觸媒更有能力降低正石蠟的平均分子量。注意 HDT1 是非常沒有效率的，因為它實際上幾乎維持該分子量的數值不隨溫度而變。HYC2 觸媒的此活性則是特別想要的，因為正石蠟的平均分子量降低以及 i-p/n-p 比例的增加係用於改善碳氫化合物的辛烷值。

實施例 8

使用類似實施例 5 的觸媒評估程序，來評估使用未氫處理之 FCC 輕油的 30 c.c.HDT1 觸媒。結果在表 11 中與實施例 6 之 HYCPA1 觸媒所得的結果以及根據本發明之 HYC2 觸媒(實施例 5)的結果相比較。HYC2 觸媒幾乎能夠保持住原料的辛烷值：RON 為-1.9，原料-3 的 MON 增加 1.3，並且原料-4 的 MON 小損失 0.7，而 HYCPA1 觸媒顯著地損失辛烷值：原料-3 的 RON=-4.9 以及 MON=-1.9，原料-4 的 RON=-3.5 以及 MON=-2.5，並且更多的損失發生於商用 HDT1 觸媒的情況：RON=-6.1 以及 MON=-3.1。

最後，HYC2 觸媒也能夠如同商用 HDT1 觸媒一般有效率地移除硫，320°C 達到 96.6 重量%的高 HDS 活性(表 11)，以及 370°C 達到超過 98 重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(22)

表 11

原料	原料-3	原料-4	原料-5
總共硫, ppm	1780	2010	2080
氮, ppm	207	130	203
烯烴, 重量%	8.127	7.984	8.775
i-p/n-p比例	3.47	-	-
RON	87.4	92.6	89.1
MON	75.9	81.5	79.3
ROAD	81.7	87.1	84.2

操作條件					
原料	3	3	4	4	5
壓力, psig	600	600	600	600	600
溫度, °C	370	370	370	370	320
LHSV, h ⁻¹	1	1	1	1	1

結果	HYC2	HYCPA1	HYC2	HYCPA1	HDT1
硫, ppm	33	196	-	459	<20
氮, ppm	<5	-	<5	-	<5
烯烴, 重量%	1.815	2.186	1.715	2.642	0.485
i-p/n-p比例	-	3.77	-	-	-
RON	86.5	82.5	91.7	89.1	83.0
MON	77.2	74.0	80.8	79.0	76.2
ΔRON	-0.9	-4.9	-0.9	-3.5	-6.1
ΔMON	1.3	-1.9	-0.7	-2.5	-3.1
HDS, 重量%	98.2	89.0	-	77.2	99.0
HDN, 重量%	>96.2	-	>96.2	-	>97.5
HDO, 重量%	77.7	73.1	78.5	66.9	94.5

實施例 9

使用實施例 5 的觸媒評估程序，採用具有較高容量之反應器(50~150 c.c.)的單元，以具有不同氮和硫含量、不同辛烷值 and 不同組成的不同原料來長時間評估 100 c.c.的 HYC2 觸媒。所用的程序如下。

100 c.c.的乾觸媒以 1:1 的體積量比例而以碳化矽加以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

稀釋，並且饋入長 1.2 公尺(T/T)、內徑 2.5 公分的反應器。爲了避免聚合反應以及形成膠，45 c.c.的商用 HDT 觸媒床(HDT1)乃置於反應器的頂部(180~200°C)，以允許正常爲形成膠之前驅化合物發生氫化。

觸媒利用預先硫化進料而預先硫化，此係藉由每 5 公升氫處理過的輕油添加 70 c.c.的二硫化碳來進行。乾燥和煨燒之後，觸媒預先硫化的時程如下：

操作	向下流
觸媒體積	100 c.c.以SiC以1:1的體積比稀釋
氫氣壓力	400 psig
預先硫化進料	氫處理過的輕油混合物(5升)) + CS ₂ (70 c.c.)
空間速度	2.0 v/v/h
H ₂ /HC的關係	300 N v/v
預先硫化進料流	每小時144.6克
氫氣流	每小時6.5克
溫度	150°C (維持混合物泵動1小時) 240°C (維持混合物泵動1小時) 280°C (維持混合物泵動2小時)
溫度增加速率	每小時30°C

一旦完成活化，則開始觸媒的評估測試，其在標準氫處理條件下(500~600 psi, 290°C)使用氫處理過之輕油的「白色」條件(沒有硫或氮含量)來開始。此建立了測試的起點。

底下所列的表 12 顯示在不同嚴苛等級操作 711 小時之用於此測試的多種輕油、操作條件以及以 HDS、辛烷值、液態碳氫化合物產出和類似者所表示得到的結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 12

進料	溫度 °C	LHSV h ⁻¹	流體時間 小時	產出 %	ΔMON	HDS
HVN <5 ppm的總氮，588 ppm的硫	290	1.5	411	84.9	19.7	無
FCC C7+ 48 ppm的總氮，1600 ppm的硫 ，12.5重量%的烯烴	360	3	190	98.2	0.3	97.9
FCC C7+ 48 ppm的總氮，1600 ppm的硫 ，12.5重量%的烯烴	360	3	302	98.8	-0.2	99
FCC C7+ 48 ppm的總氮，1600 ppm的硫 ，12.5重量%的烯烴	360	3	413	98.8	-0.4	98.6
FCC C7+ 48 ppm的總氮，2210 ppm的硫 ，10.8重量%的烯烴	360	3	595	99.7	0.4	99.3
FCC C7+ 48 ppm的總氮，2210 ppm的硫 ，10.8重量%的烯烴	360	4	642	99.6	0.1	96.4
FCC C7+ 48 ppm的總氮，2290 ppm的硫 ，10.8重量%的烯烴	370	4	674	99.2	-0.1	98.9
FCC C7+ 138 ppm的總氮，2290 ppm的 硫，9.5重量%的烯烴	370	4	711	99.6	0.2	98.6

穩定度測試清楚地示範了本發明的 HYC2 觸媒有效率地處理具有不同氮和硫含量的多種輕油，所有都維持優異的 HDS 活性和高的液態碳氫化合物產出，同時也維持想要的辛烷值。此活性維持經過了嚴苛的操作條件，包括 370 °C、4 h⁻¹ 的 LHSV 以及 250 N v/v 的 H₂/HC。

實施例 10

五、發明說明 (7/5)

使用實施例 9 的觸媒評估程序，採用具有平行 3 反應器(容量 50~150 c.c.)的單元，以具有 17 重量%之烯烴、1260 重量 ppm 之硫和 80 重量 ppm 之氮的原料同時評估以下三種觸媒：100 c.c.的 HYC2、100 c.c.的 HDT1 和 100 c.c.的 HDT2(由 CoMoP/Al₂O₃ 所構成的商用觸媒)(表 13)。

表 13

原料和FCC輕油	
總共硫，ppm	1260
總共氮，ppm	80
RON	94.1
MON	81.2
ROAD	87.7
PONA，重量%	
石蠟	19.5
烯烴	17.2
環烷	10.8
芳香族	50.9
未確認的 / C13+	1.6

此測試的操作條件如下做變化：

溫度，℃：	260~350
壓力，psig：	250~500
LHSV，h ⁻¹ ：	3~8
H ₂ / 原料，N v/v：	110~250

此測試的目的是要在不同的操作條件下(特別是低嚴苛度)，比較 HYC2 觸媒與不同的傳統氫處理觸媒在 HDS / 辛烷損失上的表現。

圖 3 示範說明不同觸媒以 HDS 活性為函數的 Δ 辛烷或辛烷損失(ROAD)。此圖顯示傳統之氫處理觸媒的 HDS 活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

性在 88.0 重量%和 99.0 重量%之間，而 HYC2 觸媒在 92.0 重量%和 99.0 重量%之間。當 HDS 活性降低時，辛烷損失則減少。此辛烷損失對於傳統的氫處理觸媒而言比較高。

舉例來說，在 98.0 重量%的 HDS 活性時，傳統之氫處理觸媒的辛烷損失大約是 5.8，而 HYC2 觸媒得到的大約是 3.3。當 HDS 活性降到 92.0 重量%時，辛烷損失的差異更大：5.5 對 1.1。關於這些結果，對於 5.5 和 1.1 的辛烷損失而言，HDO 活性分別是 89.0 和 46.0 重量%。

此實施例示範說明了 HYC2 觸媒相較於傳統觸媒而言維持了最大的辛烷值。在類似的 HDS 活性下，HYC2 觸媒相較於傳統的氫處理觸媒而言傾向於在產物中維持更多的烯烴。

之前諸實施例和本實施例示範說明了 HYC2 觸媒根據用於製程的操作條件而有可變的選擇性：高嚴苛度下的加氫轉化、低嚴苛度下的高 HDS/HDO 比例，以及兩者在中等嚴苛度下都有催化性質。這些催化性質可以根據所要處理的輕油組成而適當地使用。

應該體會到已經提供一種觸媒，其具有 HDS 和 HDN 活性，對於氮不會極敏感，並且保持進料的辛烷值。

在不偏離本發明的精神和基本特徵下，本發明可以其他形式具體化或者以其他方式進行。因此本具體態樣在所有方面是要考慮成示範性的而非限制性的，而本發明的範圍係由所附的申請專利範圍所指示，並且所有落於等效者之意義和範圍內的改變是要包含於此。

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

輕油之加氫轉化用催化系統

一種用於原料加氫脫硫同時又保有原料之辛烷數目的加氫轉化觸媒，其包括支持物，此支持物具有沸石和氧化鋁的混合物，該沸石的 Si/Al 比例是在大約 1 和大約 20 之間，該觸媒並且包括在該支持物上的活性相，其包括選自元素週期表第 6 族的第一金屬、選自元素週期表第 8、9 和 10 族所組成之一群的第二金屬以及選自元素週期表第 15 族的第三元素。同時也揭示了一種加氫轉化方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:Catalytic System for Hydroconversion of Naphtha)

A hydroconversion catalyst for hydrodesulfurizing feedstock while preserving octane number of the feedstock includes a support having a mixture of zeolite and alumina, the zeolite having an Si/Al ratio of between about 1 and about 20, and an active phase on the support and including a first metal selected from group 6 of the periodic table of elements, a second metal selected from the group consisting of group 8, group 9 and group 10 of the period table of elements and a third element selected from group 15 of the periodic table of elements. A hydroconversion process is also disclosed.

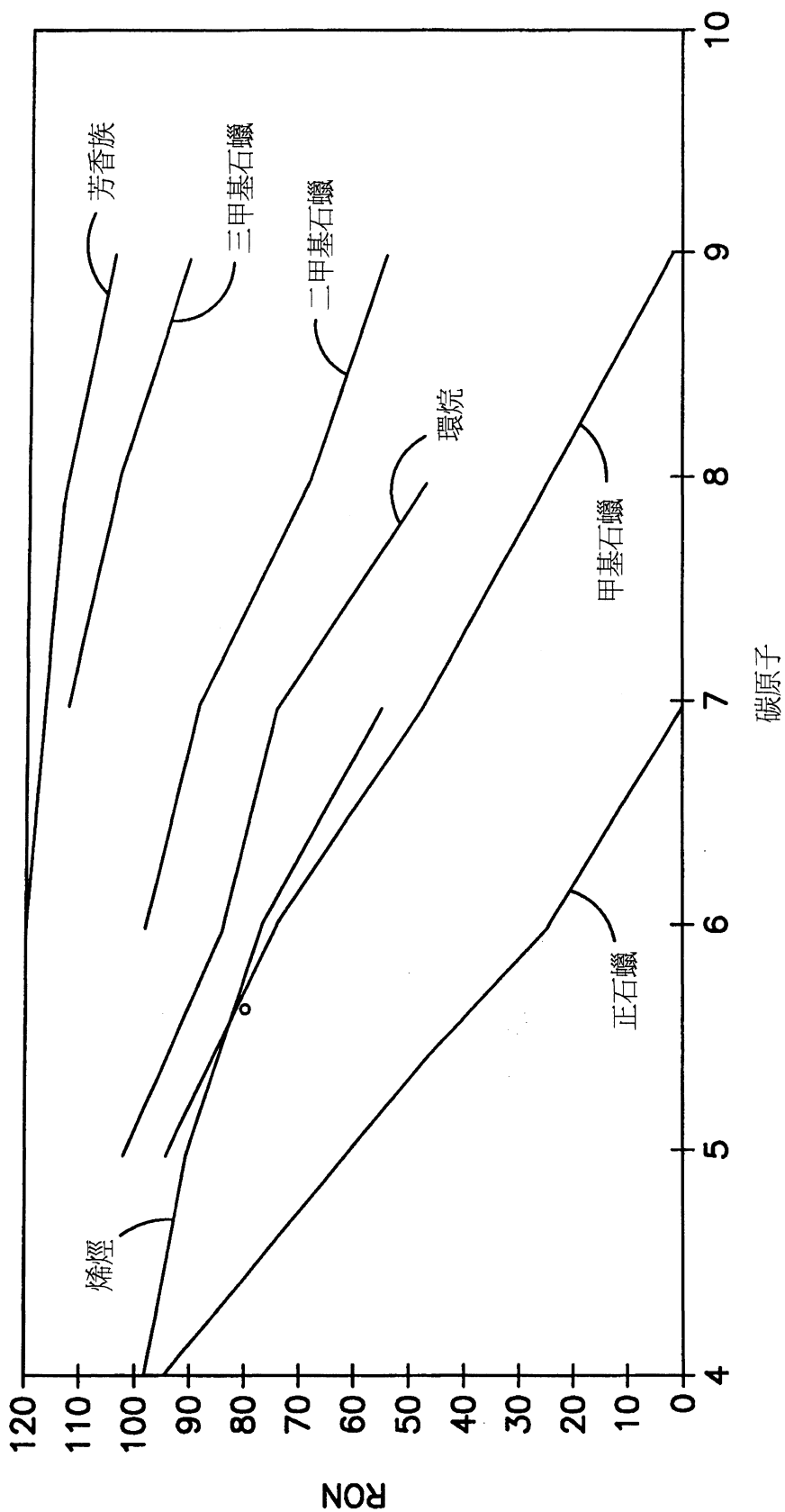


圖 1

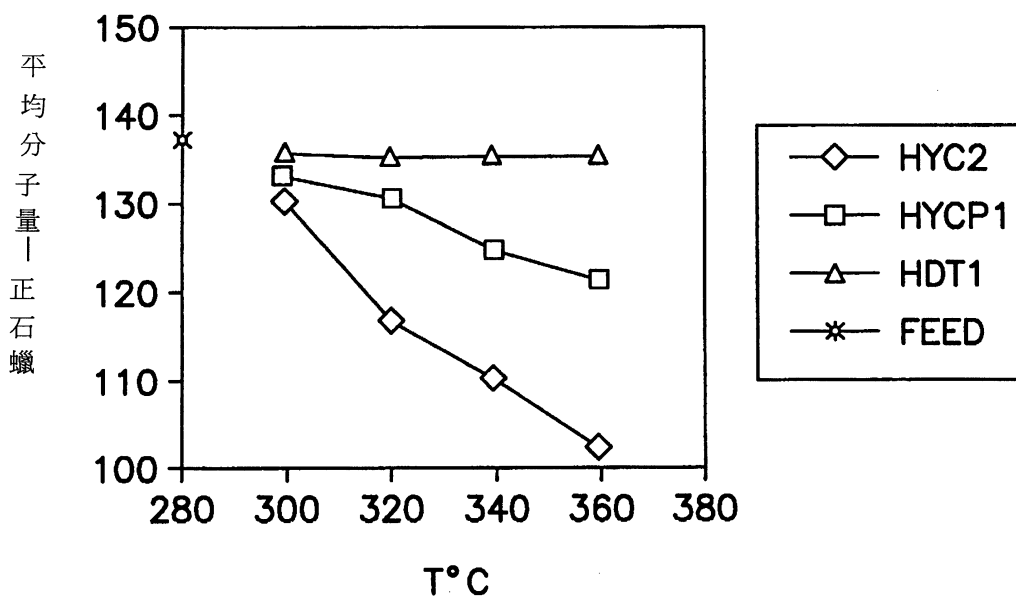


圖 2

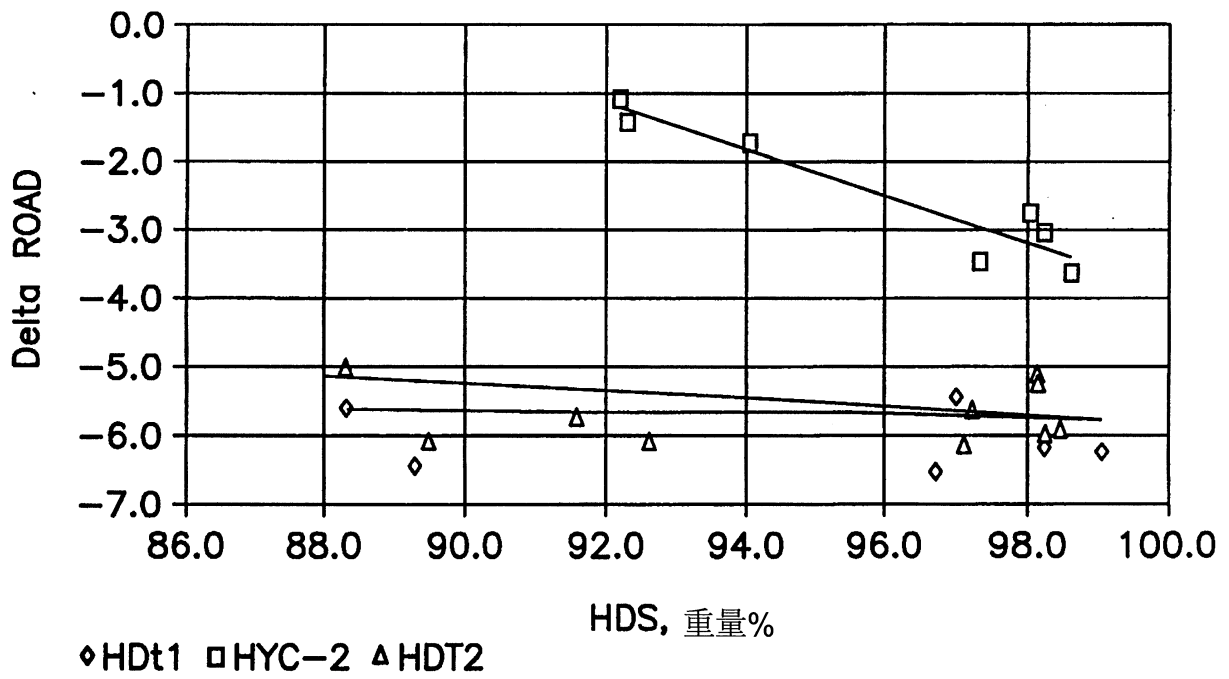


圖 3

六、申請專利範圍

93年8月13日 修正
補充

1. 一種用於原料加氫脫硫同時又保有該原料之辛烷數目的加氫轉化觸媒，其包括：

支持物，其包括沸石和氧化鋁的混合物，其中該支持物包括大約 10 和大約 90 重量%之間的該沸石以及大約 90 和大約 10 重量%之間的該氧化鋁，該沸石是 MFI 沸石，其具有的 Si/Al 比例是在大約 1 和大約 20 之間；

在該支持物上的金屬活性相，其包括選自元素週期表第 6 族的第一金屬、選自元素週期表第 8、9 和 10 族所組成之一群的第二金屬以及選自元素週期表第 15 族的第三元素，其中該金屬活性相包括至少大約 1 重量%之該第一金屬、至少大約 0.5 重量%之該第二金屬以及至少大約 0.2 重量%之該第三元素。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該第一金屬是鉬。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該第二金屬是選自由鎳、鈷及其混合物所組成的一群。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該第三元素是磷。

5. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該 MFI 沸石是 ST-5 沸石。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該 Si/Al 的比例是小於約 15。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的觸媒，其中該 Si/Al 的比例是小於約 12。