



(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 I599401 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：105116259

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl. : **B01J21/06 (2006.01)** **B01J23/40 (2006.01)**
B01J23/74 (2006.01) **B01J27/14 (2006.01)**
B01J37/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/29 美國 62/167,995

(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：松下康一 MATSUSHITA, KOICHI (JP)；後藤康仁 GOTO, YASUHITO (JP)；伍茲
馬太 P WOODS, MATTHEW P. (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 101330972A CN 102438745A
US 8969242B2

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

高加氫脫氮選擇性之氫處理觸媒及其製備方法

HIGH HDN SELECTIVITY HYDROTREATING CATALYST AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

本案揭露適用於包括殘渣油煙原料的石油原料之加氫脫硫(HDS)及加氫脫氮(HDN)之改良支撐氫加工觸媒及其製備方法。該等觸媒含有至少一種第 VIB 族金屬組分、至少一種第 VIII 族金屬組分、以及一磷組分，該等組分係支撐於諸如氧化鋁之多孔支撐件上。該等支撐觸媒之特徵在於若干性質之具體結合，該等性質即為第 VIII 族金屬與磷之莫耳比率、第 VIII 族金屬與第 VIB 族金屬之莫耳比率、磷組分與第 VIB 族組分之莫耳比率及中值孔隙直徑。該等所得觸媒展現增強的 HDN 而不會使 HDS 活性犧牲至任何明顯程度。

Improved supported hydroprocessing catalysts, and their method of preparation useful for the hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) of a petroleum feedstock, including a residuum hydrocarbon feedstock are disclosed. The Catalysts contain at least one Groups VIB metal component, at least one Group VIII metal component, and a phosphorus component, supported on a foraminous support such as alumina. The supported catalysts are characterized by a specific combination of properties, namely, the Group VIII metal to Phosphorous molar ratio, the Group VIII metal to Group VIB metal molar ratio, the phosphorous component to Group VIB component molar ratio and the median pore diameter. The resulting catalysts exhibit enhanced HDN without sacrificing to any significant degree the HDS activity.

發明摘要

※ 申請案號：105116259

※ 申請日：105/05/25

※IPC 分類：
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

高加氫脫氮選擇性之氫處理觸媒及其製備方法

HIGH HDN SELECTIVITY HYDROTREATING CATALYST AND
METHOD FOR PREPARING THE SAME

【中文】

本案揭露適用於包括殘渣油烴原料的石油原料之加氫脫硫(HDS)及加氫脫氮(HDN)之改良支撐氫加工觸媒及其製備方法。該等觸媒含有至少一種第 VIB 族金屬組分、至少一種第 VIII 族金屬組分、以及一磷組分，該等組分係支撐於諸如氧化鋁之多孔支撐件上。該等支撐觸媒之特徵在於若干性質之具體結合，該等性質即為第 VIII 族金屬與磷之莫耳比率、第 VIII 族金屬與第 VIB 族金屬之莫耳比率、磷組分與第 VIB 族組分之莫耳比率及中值孔隙直徑。該等所得觸媒展現增強的 HDN 而不會使 HDS 活性犧牲至任何明顯程度。

【英文】

Improved supported hydroprocessing catalysts, and their method of preparation useful for the hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) of a petroleum feedstock, including a residuum hydrocarbon feedstock are disclosed. The Catalysts contain at least one Groups VIB metal component, at least one Group VIII metal component, and a phosphorus component, supported on a foraminous support such as alumina. The supported catalysts are characterized by a specific combination of properties, namely, the Group VIII metal to Phosphorous molar ratio, the Group VIII metal to Group VIB metal molar ratio, the phosphorous component to Group VIB component molar ratio and the median pore diameter. The resulting catalysts exhibit enhanced HDN without sacrificing to any significant degree the HDS activity.

【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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

高加氫脫氮選擇性之氫處理觸媒及其製備方法

HIGH HDN SELECTIVITY HYDROTREATING

CATALYST AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於在 FCC 製程中用作原料的重質烴油之催化氫加工。詳言之，本發明係關於在給定加氫脫硫(HDS)位準下對加氫脫氮(HDN)具有高選擇性之改良氫處理觸媒，且係關於用於該改良觸媒之製備的方法。

[根據聯合研究協議研發]

【0002】本發明係根據 JX Nippon Oil & Energy Corporation(單位位於 6-3 Otemachi 2-chome, Chiyodaku, Tokyo 100-8162, Japan) 與 Advanced Refining Technologies L.L.C.(辦公室位於 7500 Grace Drive, Columbia, MD)之間的聯合研究協議而研發。

【先前技術】

【0003】流體催化裂解在高沸點烴轉化為諸如汽油的更具價值的較輕質烴扮演主要角色。有一處理更為經濟的、較重質原料(諸如大氣壓殘油)而非更為傳統的原料(諸如真空瓦斯油)的趨勢。然而，在饋料至 FCC 單元之前，此等較重質原料必須加以處理來移除對成功操作 FCC 製程有害的污染物。硫、氮及金屬(例如，釩及鎳)

全部都為 FCC 操作帶來造成潛在問題。鹼性氮化合物由於毒害酸性沸石位點而尤其對 FCC 觸媒造成麻煩。

【0004】移除硫、氮及金屬之氫加工處理一般由在高溫及高壓下、於氫存在下使原料暴露於一系列觸媒床(catalyst bed)所組成。初始觸媒床之目的主要為移除來自原料的含有金屬之化合物。此舉充當用於後續觸媒床之保護，該等觸媒床之主要目的為移除硫及氮。此等床在鈍化發生之前對金屬具有有限的耐受性。本發明具體言之係關於此等後續觸媒床，該等觸媒床之主要目的為硫及氮移除。應注意，一些金屬將會到達此等床，且彼金屬耐受性仍為會縮短觸媒壽命之一重要因素。

【0005】實際上，氫加工操作目標為產物中之特定硫位準。使反應器溫度增加或降低來命中(hit)此硫目標量。即使觸媒給出改良的硫及氮移除，但實際上將降低反應器溫度來命中該目標硫量。若意欲增加氮移除，則有利的是使用對氮移除具有選擇性的觸媒(亦即，較高的氮移除對硫移除比率)。

【0006】在氫加工製程中，在高壓及高溫下、於氫存在下使烴原料與氫轉化觸媒接觸。用於氫加工製程之觸媒通常包含來自週期表之第 VIB 族(第 6 族)及第 VIII 族(第 8、9 及 10 族)之催化活性金屬並且一般係支撐於一般主要由氧化鋁製成的支撐件上。一般地驅使該操作條件來最大化 HDS，且典型的操作條件已包括：300℃至 500℃之反應區溫度、3 至 25 MPa 之氫分壓、每公升油饋料 400 至 3000 標準升(normal liter)之氫氣(N L/L)、以

及在主要為氧化鋁之支撐件上的諸如鎳或鈷及鉬或錳之觸媒。然而，因為最佳 HDN 溫度並非與最佳 HDS 溫度相同，所以如果對 HDN 之選擇性可針對給定 HDS 活性位準得以提高則為有利的。

【0007】為此，仍然需要開發觸媒組成物，該等觸媒組成物提供對重油及殘渣油原料之良好加氫脫硫，而同時在氫加工製程期間提供改良的 HDN。

【發明內容】

【0008】本發明係基於以下發現：藉由控制諸如第 VIII 族金屬與磷之莫耳比率、第 VIII 族金屬與第 VIB 族金屬之莫耳比率、以及中值孔隙直徑的某些觸媒性質，可針對給定 HDS 活性達成增強的 HDN 活性。

【0009】在本發明之一個態樣中，提供具有增強的 HDN 選擇性之支撐觸媒，該支撐觸媒包含：至少一種含有金屬之觸媒組分及至少一種含有磷之觸媒組分，其中該含有金屬之觸媒組分中之金屬為選自元素週期表之第 VIB 族的至少一種、選自元素週期表之第 VIII 族的至少一種其他金屬，且其中該等觸媒組分係承載於多孔支撐件上，該觸媒之特徵在於具有：

- (a) 小於 0.60:1 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；
- (b) 小於 0.45:1 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
- (c) 大於 0.23:1 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；及

(d) 大於 75 Å 且小於 95 Å 之中值孔隙直徑。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

定義

【0010】如本文中所使用，以下用語或片語具有所指示之含義。

【0011】作為例證，對「氮(nitrogen)」之提及係指元素氮本身以及含有氮之化合物。類似地，作為例證，對「硫(sulfur)」之提及係指元素硫本身以及含有硫之化合物。

【0012】如例如對觸媒浸漬溶液或觸媒本身之金屬所用的「組分(component)」係指任何化合物或複合物，包括所討論金屬之鹽、氧化物、硫化物、或氧化物與硫化物之間的任何中間形式。

【0013】「載體(carrier)」及「支撐件(support)」在本文中可互換使用。

【0014】一般使用包括本發明之觸媒的製程來處理的「原料(feedstock)」或石油原料常常係以「重質(heavy)」或「輕質(light)」等用語來描述。關於石油分餾物的用語「輕質」及「重質」在本文中係以其在石油煉製行業中的正常意義來使用，以便分別指代相對低及相對高的沸點範圍。重質燃料油(HFO)包括成品(殘餘燃料)及該等成品自其摻合的初級煉油廠物流。重質燃料油類別之成員為多樣性物質群組，其涵蓋具有廣泛範圍之分子量、

碳數(一般為約 C7 至約 C50)及約 121°C 至 600°C (約 250°F 至約 1112°F)之沸點的烴。除石油烴之外，該等重質燃料油含有一或多種含有硫、氮、以氧之雜環化合物，以及有機金屬化合物或金屬化合物。成品重質燃料(殘餘燃料)為在實際上所有高品質烴已蒸餾、裂解、或自原油原料催化移除之後主要包含精煉製程之殘渣油的產物。實質上所有(至少 90 vol.%)之烴饋料物流或原料一般落在介於約 149°C 與 565.6°C 之間(介於約 300°F 與 1050°F 之間)且較佳地介於約 316°C 與 537.8°C 之間(介於約 600°F 與 1000°F 之間)的沸點範圍內。原料可包含石油分餾物之混合物，該等石油分餾物諸如大氣壓瓦斯油及真空瓦斯油(AGO 及 VGO)。合適的原料包括重質含烴礦物油或合成油或其一或多種分餾物之混合物。因此，所涵蓋的此等已知原料諸如直餾瓦斯油、真空瓦斯油、脫金屬化油、大氣壓殘渣、真空殘渣、脫瀝青真空殘渣、脫瀝青溶劑、焦炭餾出物、催化裂解器餾出物、頁岩油、焦砂油(tar sand oil)、液態煤及類似物以及其混合物。較佳原料將具有開始於高於約 500°C (高於約 932°F)或更高之溫度的沸點範圍。合適的原料一般含有氮，其通常以 1 ppm 與小於 4.0 wt.%之間的量的有機氮化合物存在。原料通常亦包含含有硫之化合物，該等含有硫之化合物足以提供小於 5wt%、較佳小於 4 wt%之硫含量。在任何特定煉油廠中回收的各種產物分餾物之沸點範圍將取決於諸如原油來源之特性、煉油廠之本地市場、產品價格等等之因素而有所變化。

【0015】「族(group 或 groups)」：對元素週期表之一或多個族的任何提及係較佳地為對反映在使用 IUPAC 系統對元素族編號為第 1 至 18 族的元素週期表中的該族或該等族的提及。然而，在例如根據如「Hawley's Condensed Chemical Dictionary」(2001)(「CAS」系統)中公佈的元素週期表藉由羅馬數字標識某一族的程度上，將進一步標識出彼族之一或多種元素以便避免混淆並提供對數字 IUPAC 識別符之交互參照。

【0016】「中值孔隙直徑(Median Pore Diameter)」係藉由氮氣吸附來測量。因此，其係相對應於基於孔隙大小分佈所計算的中值孔隙直徑，且為孔隙體積之一半皆處於其以上的孔隙直徑。在本文中報告的中值孔隙值係基於氮吸附，使用由 E.P. Barrett、L.G. Joyner 及 P.P. Halenda (「BJH」),「The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms」, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73 (1), 第 373 至 380 頁所描述的熟知計算方法來進行。

【0017】出於本發明之目的，孔隙體積可使用氮孔隙分析(nitrogen porosimetry)來測量。

【0018】「表面積(surface area)」在本文中係指如藉由 BET 表面積分析所測定的比表面積。測量表面積之 BET 方法已由 Brunauer、Emmett 及 Teller 於 J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319 中詳細地描述，該文獻以引用方式併入本文。

【0019】諸如孔隙體積、PV (cc/g)或表面積(SA) (m^2/g)的涉及重量之所有形態學性質可根據所屬技術領域中熟知的程序正規化為無「金屬」基準。然而，在本文中報告的形態學性質為未校正金屬含量的「剛測量(as-measured)基準」。

【0020】本發明大體而言提供被支撐在多孔支撐件(較佳包含氧化鋁)上的觸媒組成物，該等觸媒組成物包含週期表之第VIII族及第VIB族的催化活性金屬或金屬之前驅物金屬化合物，以及磷化合物。

【0021】適用於本發明之載體或支撐件通常係識別為「多孔(foraminous)」載體；出於本發明之目的，此等載體將通常理解為包含許多孔洞、穿孔及/或包含孔隙性。合適的多孔載體材料之實例包括矽石、矽膠、矽石-氧化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鈦-氧化鋁、氧化鋯、氧化硼(boria)、蒙脫土(terrana)、高嶺土、矽酸鎂、碳酸鎂、氧化鎂、氧化鋁、沉澱氧化鋁、活化氧化鋁、鋁礬土(bauxite)、矽藻土、浮石、天然黏土、合成黏土、陽離子黏土或陰離子黏土(諸如皂石、膨潤土(bentonite)、高嶺土、海泡石或水滑石(hydrotalcite))、以及其混合物。較佳多孔載體材料為矽石、矽石-氧化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鈦-氧化鋁、氧化鋯、膨潤土、氧化硼、以及其混合物；矽石、矽石-氧化鋁、以及氧化鋁尤其較佳。用作載體的氧化鋁可藉由例如一般使用煅燒而將假軟水鋁石形式的氧化鋁前驅物轉化成用作載體材料之較佳形式即 γ -氧化鋁而製備。

【0022】氧化鋁粉末一般在分批製程中製備，在該分批製程中，氧化鋁在受控的反應物濃度及反應條件下沉澱，該等受控反應物濃度及反應條件包括溫度、時間、pH、反應物饋料速率及類似者。此等製程在所屬技術領域中通常為已知的(參見，例如，Sanchez 等人之美國第 4,154,812 號、Lussier 等人之美國第 6,403,526 號、以及該等專利中引用的專利，該等專利之揭露內容以引用方式併入本文)。本發明之氧化鋁粉末之表面積在從約 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內。在本發明之另一實施例中，氧化鋁粉末之表面積在從約 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內。

【0023】在一個實施例中，粉末之總孔隙體積可在從約 0.5 cc/g 至約 1.5 cc/g 的範圍內。在本發明之另一實施例中，粉末之總孔隙體積可在從約 0.6 cc/g 至約 0.8 cc/g 的範圍內。

【0024】將乾燥氧化鋁粉末或經洗滌氧化鋁濾餅或兩者與水混合或混摻(commingled)以提供稱為潮濕或濕式混合物或糰之物。可選地，亦可將諸如酸或酸鹽之水溶液的酸性或鹼性水性介質添加至混合物。當包括酸時，較佳地將一元無機酸(monobasic mineral acid)之水溶液與水及氧化鋁混摻以提供混合物。可使用鹽酸及包括硝酸之其他一元強酸(strong monobasic acid)；硝酸係較佳的。其他有用的酸包括有機酸，諸如乙酸、甲酸、丙酸及類似物。或者，可使用諸如氫氧化銨之水性鹼。另外，如所屬技術領域中所揭露的，可有利地在此步驟期間添

加為總氧化鋁之至多約 25 重量百分比的再循環、煅燒產物細粒。

【0025】自先前步驟產生的混合物稱為潮濕混合物。此混合物係如以下所述用作形成為載體的氧化鋁之來源，該載體諸如呈丸粒形式或其他形狀，如在本文中其他處所述的。此步驟方便地藉由擠出潮濕混合物來進行，該擠出一般接著實施丸粒的乾燥及煅燒。

【0026】根據本發明之觸媒係藉由使所形成的支撐件、較佳地係氧化鋁支撐件與至少一種催化活性金屬或前驅物金屬組分之水溶液接觸來製備，以將所欲金屬組分均勻分佈於支撐件上。較佳地，金屬及/或金屬前驅物均勻地分佈遍及支撐件之孔隙。在本發明之一較佳實施例中，觸媒係藉由利用所欲催化活性金屬或前驅物化合物之水溶液將觸媒支撐件浸漬至初期濕潤度來製備。

【0027】適用於製備本發明之觸媒組成物的催化活性金屬及/或前驅物金屬化合物包括但不限於選自由週期表之第 VIB 族(亦稱為第 6 族)及週期表之第 VIII 族(亦在本文中稱為第 8、9 及 10 族、較佳為第 9 及 10 族)之一或多個成員組成之群組的金屬或金屬之化合物。第 VIB 族金屬包括但不限於鉬及鎢，其中與鎢比，鉬較佳。第 VIII 族金屬包括但不限於鈷及鎳，其中與鈷比，鎳較佳。

【0028】在本發明之一個實施例中，鎳及鉬催化劑之組合較佳。在本發明之另一實施例中，所得觸媒包含在約 5.0 至約 15.0 wt%(例如，6.0 至約 12 wt%)範圍內之 Mo 濃度，及在約 1.0 至約 6.0 wt%(例如，1 至 4 wt%)範圍內之 Ni 濃度，該 wt%係基於觸媒組成物之總重量。

【0029】在一個實施例中，所得觸媒中磷之濃度基於總觸媒組成物之重量可在約 0.5 至約 3.0 wt%(例如，1.0 至約 3 wt%)之磷的範圍內。

【0030】第 VIII 族或第 VIB 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、乙酸鹽及類似物。第 VIB 族金屬之合適的前驅物金屬化合物包括但不限於鉬酸鉍、鉬酸、三氧化鉬、以及類似物。合適的第 VIII 族金屬化合物包括但不限於硝酸鈷、乙酸鎳、以及類似物。

【0031】所涵蓋來與本發明之支撐件使用的催化活性金屬在一個實施例中係以金屬之硫化物形式來被使用，但在另一實施例中，可製成並出售為氧化物，且在使用之前轉化成硫化物。

【0032】本發明之觸媒組成物包含磷組分。在此狀況下，除所欲催化活性金屬或前驅物金屬化合物之外，浸漬溶液亦可含有磷化合物，例如磷酸、磷酸鹽、以及類似物。

【0033】第 VIB 族金屬組分、第 VIII 族金屬組分及磷之特定量係經選擇以達成所欲及此後所述的第 VIII 族金屬與 P 之莫耳比率；第 VIII 族金屬與第 VIB 族金屬之莫耳比率、以及 P 與第 VIB 族金屬之莫耳比率。

【0034】如將對所屬技術領域中具有通常知識者為明顯的，用於將催化活性金屬支撐於觸媒支撐件上的浸漬方法有廣泛範圍之變化。可能應用複數個浸漬步驟，或浸漬溶液可含有待沉積的組分或前驅物之一或多者，或

其一部分。替代浸漬技術，可使用浸泡方法、噴霧方法及類似方法。在有多次浸漬、浸泡、以及類似方法的狀況下，可在該等步驟之間進行乾燥及/或煨燒。

【0035】較佳地，氫加工觸媒可使用載體支撐件及催化活性金屬組分藉由各種替代方法來製造，包括藉由預浸漬或藉由後浸漬來製造。

【0036】「預浸漬(pre-impregnated)」觸媒係指其中在多孔觸媒載體成形之前添加一或多種含有金屬溶液的觸媒。「後浸漬(post-impregnated)」觸媒係指其中在多孔觸媒載體成形之後添加一或多種含有金屬溶液的觸媒。多孔觸媒載體可在觸媒粒子之成形之前或之後予以煨燒。後浸漬在經煨燒成形載體再次經浸漬且隨後煨燒的情況中為較佳的。

【0037】更具體言之，在一個預浸漬製備方法中，將氧化鋁及催化金屬前驅物、水以及諸如擠出助劑、膠溶化學品、以及類似物之添加劑共同混合且擠出成為成形結構。含有金屬之成形結構隨後經乾燥及煨燒以製造最終觸媒。

【0038】在後浸漬方法中，將氧化鋁粉末與水混合且隨後擠出以形成成形觸媒支撐件。將支撐件乾燥及煨燒，且將金屬前驅物浸漬於支撐件上。隨後將經浸漬成形結構乾燥及煨燒以提供成品。

【0039】根據本發明之擠出成形支撐件可具有各種幾何形式，諸如圓柱體、環、以及對稱及/或不對稱多葉形(polylobe)，例如三葉形或四葉形。擠出物之標稱大小可

有所變化。直徑通常在從約 0.8 mm 至約 3 mm 的範圍內，且長度在從約 1 mm 至約 30 mm 的範圍內。在本發明之一個實施例中，直徑在從約 1.1 mm 至約 1.2 mm 的範圍內且長度在從約 1 mm 至約 6 mm 的範圍內。如將由觸媒領域中具有通常知識者所理解的，由支撐件製造的觸媒粒子將具有與支撐件類似的大小與形狀。

【0040】更具體言之，合適的觸媒可藉由以下而製備：使用如美國第 7,390,766 號、第 7,560,407 號及第 7,642,212 號 (D.P. Klein，讓與 Advanced Refining Technologies) 中所述的穩定水性組成物及方法來浸漬觸媒載體、較佳為展現本文所述的性質的氧化鋁載體，該等專利之揭露內容在本文中併入至所准許之程度。合適的方法及組成物包含向合適數量之水添加：(A) 至少一種實質上不溶於水的第 VIII 族金屬組分；以及 (B) 至少一種實質上水溶性含有磷之酸性組分，其量不足以引起該至少一種第 VIII 族金屬組分之溶解，以便在周圍溫度下典型地製造漿料，且組合該漿料和：(C) 至少一種第 VIB 族金屬組分；以及 (D) 將 (A)、(B) 及 (C) 之組合混合並加熱該混合物歷時足以使 (A)、(B) 及 (C) 形成溶液之時間及達到足以使 (A)、(B) 及 (C) 形成溶液之溫度；以及 (E) 若需要，則添加另一量之水來獲得至少一種第 VIII 族金屬、至少一種第 VIB 族金屬及磷的適用於浸漬載體之溶液濃度；其中第 VIB 族及第 VIII 族係指元素週期表之族。

【0041】有利地，在浸漬及煅燒至形成觸媒之後，支撐件一般擁有以下特定性質：表面積、孔隙體積、及孔隙體積分佈。

【0042】在一個實施例中，成形觸媒之表面積可在從約 150 至約 350 m^2/g 的範圍內。在本發明之另一實施例中，支撐件之表面積可在從約 200 至約 320 m^2/g 的範圍內。

【0043】在一個實施例中，成形觸媒可具有在從約 0.6 至約 1 cc/g 範圍內之總孔隙體積。在另一實施例中，支撐體之總孔隙體積可在從約 0.65 至約 0.9 cc/g 的範圍內。

【0044】在一個實施例中，成形觸媒之中值孔隙直徑將大於 75 Å 且小於 95 Å，且在從約 78 至約 92 Å 的範圍內，較佳地在從約 80 至約 90 Å 的範圍內，且最佳地在從約 85 至約 90 Å 的範圍內。

【0045】在各種實施例中，至少一種第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率可小於約 0.45:1，且在另一實施例中小於約 0.43:1，且在另一實施例中小於約 0.42:1，且在一個實施例中可在從約 0.05:1 至約 0.44:1 的範圍內，且在另一實施例中在從約 0.10:1 至約 0.43:1 的範圍內，且在另一實施例中在從約 0.20:1 至約 0.40:1 的範圍內。至少一種第 VIII 族金屬組分之量經選擇以足以促進第 VIB 族金屬組分之催化效應。

【0046】在一個實施例中，表示為氧化物的第 VIB 族金屬組分之濃度以組成物之重量計算一般在從約 1 至約 15 wt%(例如，5 至約 12 wt%)。

【0047】含有磷之酸性組分之量足以提供以下的第 VIII 族金屬組分與含有磷之酸性組分之莫耳比率：小於

約 0.60:1、在另一實施例中小於約 0.55:1、以及在另一實施例中小於約 0.53:1；且在一個實施例中，此等比率可一般在從約 0.05:1 至約 0.59:1 的範圍內，在另一實施例中在從約 0.10:1 至約 0.53:1 的範圍內，且在另一實施例中，在從約 0.25:1 至約 0.50:1 的範圍內。

【0048】在一個實施例中，含有磷之酸性組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率大於約 0.23:1、在另一實施例中大於約 0.40:1、以及在另一實施例中大於約 0.50:1；且此等比率可在一個實施例中在從約 0.24:1 至約 0.95:1 的範圍內，在另一實施例中在從約 0.65:1 至約 0.90:1 的範圍內，且在另一實施例中在從約 0.70:1 至約 0.85:1 的範圍內。

【0049】用催化活性金屬或前驅物化合物之水溶液的支撐件之乾燥條件可在一個實施例中在從約 100°C 至約 200°C 歷時約 30 分鐘至約 2 小時的範圍內。

【0050】煅燒係於足以將金屬組分或前驅物之至少部分、較佳全部轉化成氧化物形式的溫度及時間來進行，該等條件可在一個實施例中在從約 300°C 至約 900°C、在另一實施例中約 450°C 至約 650°C 並在一個實施例中歷時從約 0.5 至約 3 小時且及在另一實施例中歷時從約 0.5 至約 2 小時的範圍內。

【0051】根據本發明之觸媒在給定 HDS 觸媒活性下，在原料(較佳地為殘渣油原料)的氫加工(例如氫處理)期間展現針對 HDN 而增加的催化活性及可接受之金屬耐受性。本發明之催化製程基本上係指向與瓦斯油原料相

對的殘渣油原料。殘渣油一般具有大於 10 ppm 之金屬，而瓦斯油幾乎始終具有小於 10 ppm 之金屬含量。因此，適用於本發明之典型原料為「重質油 (heavy oils)」，其包括但不限於原油大氣壓蒸餾管柱底渣 (蒸餘原油或大氣壓管柱殘渣 (atmospheric column residuum)) 或真空蒸餾管柱底渣 (真空殘渣油)。咸信金屬係以有機金屬化合物存在，該等有機金屬化合物可能呈紫質 (porphyrin) 或螯合物類型結構，但在本文中提及的金屬之濃度係計算為重量百萬分率 (wppm) 或純金屬 wt %。

【0052】在一個實施例中，本發明之觸媒適合於處理烴饋料，該等烴饋料含有在一個實施例中小於 4 wt% (例如，0.0001 至約 3.9 wt%) 之氮、在另一實施例中大於約 0.001 wt%、在另一實施例中大於約 .01 wt%、在另一實施例中大於約 .0.1 wt%、在另一實施例中大於約 1 wt%、以及在另一實施例中大於約 2 wt% 之氮，且此等饋料可在從約 0.001 至約 3.9 wt% 的氮含量範圍內，在另一實施例中在 0.01 至約 3 wt% 之氮範圍內。饋料中氮之來源可歸結於含氮化合物，諸如例如咪唑、吡唑、噻唑、異噻唑、氮雜噻唑 (azathiozole)、以及類似物。

【0053】本發明之觸媒適合於處理烴饋料，該等烴饋料含有在一個實施例中小於 5 wt% 之硫、在另一實施例中大於約 0.001 wt%、在另一實施例中大於約 0.01 wt%、在另一實施例中大於約 0.1 wt% 之硫，且此等饋料可在從約 0.0001 至約 4.9 wt% 的硫含量範圍內，在另一實施例中在 0.001 至約 4.5 wt% 之硫範圍內。饋料中硫化合物之

實例包括但不限於含有硫之雜環化合物，諸如苯并噻吩、烷基苯并噻吩、多烷基苯并噻吩及類似物、二苯并噻吩(DBT)、烷基二苯并噻吩、多烷基二苯并噻吩，諸如4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT))及類似物。

【0054】根據本發明製備的觸媒可用於實際上所有氫加工製程以在廣大範圍的反應條件下處理複數種饋料，該等反應條件通常為例如約 200°C 至約 500°C 範圍內之溫度、約 0.5 至 30 MPa 範圍內之氫壓力、以及約 0.05 至 10 h⁻¹ 範圍內之液體每小時空間速度(LHSV)。用語「氫加工(hydroprocessing)」可涵蓋各種製程，其中烴饋料在高溫及高壓(氫加工反應條件)下與氫反應，包括氫化、加氫脫硫、加氫脫氮、加氫脫金屬化、加氫去芳香化、加氫裂解、以及低於溫和壓力條件下之加氫裂解(亦稱為溫和加氫裂解)。

【0055】更具體言之，如在本文中使用的用語「氫加工」意指煉油製程，其用於使石油原料(存在於石油中之烴之複雜混合物)與氫在壓力下、於觸媒存在下反應，以便降低：(a)存在於該原料中的硫、污染物金屬、氮、以及康式碳中至少一者之濃度，以及(b)原料之黏度、傾點、以及密度中之至少一者。氫加工包括加氫裂解、異構化/脫蠟、加氫精煉、以及氫處理製程，該等製程的不同之處在於所反應氫之量及所處理石油原料之性質。

【0056】加氫精煉一般係理解為涉及在潤滑油沸點範圍內對含烴油(「原料」)之氫加工，該含烴油主要(以重量計)含有含烴化合物，其中在高壓及高溫之條件下使原

料與固體支撐觸媒接觸以達使芳族及烯系化合物飽和且移除原料內存在的氮、硫、以及氧化合物之目的，且改良原料之色彩、氣味、熱、氧化、以及 UV 穩定性等性質。

【0057】加氫裂解一般係理解為涉及對主要的含烴化合物(「原料」)之氫加工，該等含烴化合物每個分子含有至少五(5)個碳原子，該氫加工係：(a)在超大氣壓氫分壓下；(b)在一般低於 593.3°C (1100°F)之溫度下；(c)以氫之總體淨化學消耗；以及(d)於含有至少一(1)種氫化組分之固體支撐觸媒存在下進行。

【0058】氫處理一般係理解為涉及對主要的含烴化合物(「原料」)之氫加工以用於該原料之去硫及/或去氮，該等含烴化合物每個分子含有至少五(5)個碳原子，其中該製程係：(a)在超大氣壓氫分壓下；(b)在一般低於 593.3°C (1100°F)之溫度下；(c)以氫之總體淨化學消耗；以及(d)於含有至少一種氫化組分之固體支撐觸媒存在下進行。

【0059】使用本發明之觸媒組成物的氫加工製程可在設備中於用於氫處理之類型的加氫脫硫製程條件下進行，藉以達成觸媒組成物與該原料及游離含氫之氣體的緊密接觸，以便製造具有降低硫量的含烴之分餾物。在本發明之一較佳實施例中，氫加工製程係使用固定觸媒床進行。氫加工製程可以分批製程或連續製程、使用一或多個固定觸媒床、或並聯或串聯的複數個固定床反應器來進行。

【0060】在各種實施例中，反應條件可經選擇為有效氫加工條件。一種可能類型之有效氫加工條件可為適用於在流體催化裂解之前對饋料氫加工之條件。可包括本發明之氫加工觸媒，其可作為用於氫加工製程的氫加工觸媒之至少一部分。氫加工可藉由使饋料暴露於一或多個反應器及/或階段中的觸媒來執行，其中每一反應器及/或階段可能包括一或多個觸媒床。可選地，可在氫加工期間在連續反應器、階段、或床之間包括一或多次中間分離及/或淬熄。中間淬熄可例如用於控制可能由於在氫加工期間發生的許多反應之放熱性質而升高的反應溫度。中間分離可例如用於降低在氫加工期間反應系統中產生的 H_2S 及/或 NH_3 之濃度。

【0061】更具體言之，在涉及氫加工觸媒之多個床的氫加工製程中，一個床之至少一部分可包含本發明之觸媒。本發明之氫加工觸媒之量可相對應於床之至少約 10%，例如床之至少約 25%、床之至少約 50%、至少一整個床、或氫加工反應系統內之至少多個整個床。本發明之觸媒可被包括在氫加工反應器、階段、及/或床內的任何合宜位置處，較佳朝向氫加工製程之下游端，例如處於原料所暴露的觸媒之至少約後半中。

【0062】有用的典型加氫脫硫製程條件包括但不限於在約 300°C 與約 500°C 之間(例如， 350 至約 450°C)之溫度、在約 3 MPa 與約 25 MPa 之間(例如，約 5 至約 20 MPa、更佳約 8 至約 18 MPa)之氫分壓、在約 400 N L/L 與約 3000 N L/L(例如，500 至約 1800 N L/L)之間的 H_2 :

油比率、以及在約 0.1 與約 3.0(例如，0.2 至約 2)之間的空間速度(hr^{-1})。在一個實施例中，用於烴原料去硫製程之操作條件包括約 371°至約 388°之反應區溫度、約 13.8 至約 15.8 MPa 之氫壓力、以及約 880 至約 1300 標準公升/公升油饋料之氫饋料速率。在此等 HDS 條件下，亦將達成增強的 HDN 選擇性。

【0063】在各種實施例中，製程條件可經選擇以有效地氫加工相對高氮含量之原料。條件可經選擇以達成一或多種所欲產物特性。例如，氫加工條件可經選擇以達成約小於約 0.10 w%、在另一實施例中小於 0.05 wt%或更低之硫含量，例如達成約 500 wppm 或更低、約 350 wppm 或更低、或約 250 wppm 或更低之硫含量。另外或替代地，硫含量可降低至約 100 wppm 或更高，例如約 200 wppm 或更高或約 500 wppm 或更高。此等硫量可允許經氫加工之流出物用作流體催化裂解製程之輸入物。經氫加工之油中的所欲鎳及鈳含量在一個實施例中針對每一金屬而言為 10 wppm 或更低，在另一實施例中為 5 wppm 或更低。

【0064】除硫含量之外或作為硫含量之替代，氫加工條件可經選擇以達成約 1200 wppm 或更低之氮量，例如約 1000 wppm 或更低、約 900 wppm 或更低、約 750 wppm 或更低、或約 500 wppm 或更低之氮量。另外或替代地，氮含量可降低至約 100 wppm 或更高，例如約 200 wppm 或更高或約 500 wppm 或更高。

【0065】為進一步說明本發明及其優點，給出以下具體實例。給出實例作為對所請求發明之具體說明。然而應理解，本發明不意欲限制於實例中所闡述的特定細節。

【0066】除非另有指定，否則實例以及本說明書之其餘部分中提及固體組成物或濃度之所有份數及百分比係以重量計算。然而，除非另有指定，實例以及本說明書之其餘部分中提及氣體組成物之所有份數及百分比係莫耳量或以體積計算。

【0067】此外，在說明書或申請專利範圍中敘述的數之任何範圍，諸如表示特定性質集合、測量單位、條件、物理狀態或百分比之彼範圍，皆意欲以引用方式或以其他方式字面上在本文中明確併入落入此等範圍中之任何數，包括按此敘述之任何範圍內的數之任何子集。

實例及比較實例

【0068】製備一系列的四種觸媒且測試該等觸媒之氫加工活性。觸媒如表 1 中所概述由以各種數量處於氧化鋁支撐件上的選自 Mo、Ni、Co、以及 P 之金屬構成(試驗 1 至 4)，且將該等觸媒與一系列參考觸媒(試驗 5 至 8)相比。如部分 E 所述地測試觸媒。原料如部分 D 所述。反應條件如部分 E 所示。表 3 展示每一觸媒之性質，且表 4 展示每一觸媒之反應效能。每一反應(HDS、HDN 及加氫脫金屬化(HDM))之速率常數係基於在 360、380 及 400°C 下之結果，且假定第一級反應動力學。HDN 選擇性係計算為 k_{HDN}/k_{HDS} 。鹼性氮之移除量由所測量之饋料及產物鹼性氮含量來計算。金屬耐受性係計算為 HDS 活

性降至其初始活性之 20%所用的時間。試驗 1 至 4 之觸媒為本發明之觸媒，而試驗 5 至 8 之觸媒係作為比較參考來提供。結果係以相對於參考試驗 8 之效能的百分比來呈現。試驗 4 展示最高 HDN 選擇性。

【0069】部分 A：商業氧化鋁粉末係藉由所屬技術領域中熟知的技術由硫酸鋁及鋁酸鈉製備。所得粉末具有以下性質：

表 1	
性質	
Al ₂ O ₃ wt %	>95
Na ₂ O wt %	0.05
SO ₄ w%	1.5
平均粒徑，um	15
表面積，m ² /g	350

【0070】部分 B：將部分 A 中描述的氧化鋁與硝酸及水混合 90 min 形成濕式混合物。此濕式混合物隨後擠出成不對稱四葉形擠出物(標稱直徑 0.05”)。將擠出物於 110℃下乾燥隔夜，之後以 8 公升每分鐘之空氣流量在 530℃下煨燒 90 min。

【0071】部分 C：利用各種金屬水溶液浸漬如部分 B 所述而製備的經煨燒氧化鋁擠出物之八個不同樣本，該等金屬水溶液含有選自如表 3 所示的 Mo、Ni、Co、以及 P 之金屬。使用三氧化鉬、碳酸鎳及磷酸於水中製備水溶液。以兩步浸漬擠出物。在第一步驟期間，將最終 Mo、Ni 及 P 之一半浸漬在支撐件上。將所得濕潤擠出物於 130℃下在靜態床中乾燥 16 小時。隨後利用足以達到表 3

中試驗 1 至 8 所列之 wt%的剩餘 Mo、Ni 及 P 來第二次浸漬乾燥擠出物。將此等濕潤擠出物於 130℃下乾燥 3 小時。

隨後將來自每一試驗之乾燥擠出物以 8 公升每分鐘之空氣流量在 500℃下煨燒 30 min。每一成品觸媒係藉由表 3 中所示的試驗編號指定，且含有表中報告的鉬、鎳、鈷及磷之 wt 百分比。此等觸媒係用於處理原料。

【0072】部分 D：在試驗 1 至 8 中處理的原料為大氣壓殘油及溶劑脫瀝青油之(50/50)混合物，而每一者具有如表 2 所示的以下性質。

表 2		
性質	大氣壓殘油	脫瀝青油
S 含量(wt%)	2.9	4.2
V 含量(wppm)	40	29
Ni 含量(wppm)	15	9
瀝青質含量(wt%)	3.0	0.2
15℃下之密度(g/cc3)	0.962	1.004
100℃下之動黏度(mm ² /s)	30.5	419
碳殘渣含量(wt %)	9.0	15.5
氮含量(w%)	0.154	0.182
鹼性氮含量(wt%)	0.052	0.062

【0073】部分 E：固定床反應器在第一階段中使用 100 cc 之脫金屬化觸媒、並且在第二階段中使用關於試驗 1 至 8 所描述的 100 cc 之每一氫加工觸媒來設置。作為用於所有試驗之脫金屬化床觸媒(平均孔隙直徑為 18 nm 且孔隙體積為 0.87 ml/g)，使用含有 2.7 w%鉬之氧化鋁支撐件來從原料移除金屬之一部分。

【0074】使原料通過固定床反應器以接觸新鮮脫金屬化及氫加工觸媒用於在以下條件下的各試驗：

氫/油比率：1000 L/L
LHSV：0.44 h⁻¹
氫分壓：14.4 MPa

用於 HDM 及 HDS 兩階段之反應溫度：360℃、380℃及 400℃，各溫度下之反應時間分別為 68、45、以及 45 小時。

【0075】對所處理油進行硫、鎳、釩、以及氮含量之分析。活性結果展示於表 4 中。使用在 380℃反應溫度下所處理原料中之鹼性氮濃度來計算鹼性氮移除。

表 3：觸媒性質									
試驗編號		1	2	3	4	5	6	7	8
觸媒性質		觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C	觸媒 D	觸媒 E	觸媒 F	觸媒 G	觸媒 H
Mo	(wt%)	8	10	8	10	8	12	12	8
Ni	(wt%)	2	2.5	1.5	2	0.65	3	2.7	2.2
Co	(wt%)	0	0	0	0	1.35	0	0.8	0
P	(wt%)	2	2.5	2	2.5	0.6	2.5	1.4	0
第 8 族金屬/第 6 族金屬	(mol/mol)	0.4:1	0.4:1	0.31:1	0.32:1	0.4:1	0.4:1	0.49:1	0.45:1
P/第 6 族金屬	(mol/mol)	0.775:1	0.775:1	0.775:1	0.775:1	0.232:1	0.646:1	0.362:1	0
第 8 族金屬/P	(mol/mol)	0.52	0.52	0.40	0.41	1.72	0.62	1.35	-
中值孔隙直徑	(Å)	82	82	82	82	85	75	60	95
表 4：反應效能									
試驗編號		1	2	3	4	5	6	7	8
		觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C	觸媒 D	觸媒 E	觸媒 F	觸媒 G	觸媒 H
kHDS	%	110	117	87	107	133	116	133	100
kHDN	%	167	206	161	203	118	189	223	100
kHDM	%	85	78	70	75	88	84	51	100
380℃下鹼性氮之移除	%	23	30	19	32	11	26	28	5
HDN 選擇性	%	152	176	185	190	89	163	168	100
相對金屬耐受性	%	58	50	58	50	67	33	17	100

【0076】如自表 4 之結果可見，除試驗 7 之觸媒外，試驗 5 至 8 之觸媒展現相對於試驗 1 至 4 之觸媒的較低之 HDN 選擇性。試驗 4 之觸媒展現最高 HDN 選擇性。然而，試驗 7 之觸媒展現相較於其他試驗的極差金屬耐受性。低的金屬耐受性相對應於短的觸媒壽命。

替代實施例：

【0077】以下列舉之段落說明本發明之各種實施例及替代實施例。

【0078】一種支撐觸媒，該支撐觸媒包含：至少一種含有金屬之觸媒組分及至少一種含有磷之觸媒組分，其中該含有金屬之觸媒組分中之金屬為選自元素週期表之第 VIB 族的至少一種、選自元素週期表之第 VIII 族的至少一種另一金屬，且其中該等觸媒組分係承載於多孔支撐件上，該觸媒之特徵在於具有：

- (a) 小於 0.60:1 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；
- (b) 小於 0.45:1 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
- (c) 大於 0.23:1 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；及
- (d) 大於 75 Å 且小於 95 Å 之中值孔隙直徑。

【0079】如段落【0078】之實施例之觸媒，其中：

- (a) 該第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率為從約 0.05:1 至約 0.59:1；

- (b) 該第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.05 至約 0.44:1；
- (c) 該磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.24:1 至約 0.95:1；
- (d) 該中值孔隙直徑為從約 78 至約 92 Å；且
- (e) 該支撐件包含氧化鋁。

【0080】如段落【0079】之實施例之觸媒，其中：

- (a) 該第 VIII 族金屬係選自鈷、鎳及其混合物；且
- (b) 該第 VIB 族金屬係選自鉻、鎢及鉬以及其混合物。

【0081】如段落【0078】之實施例之觸媒，其中該觸媒之表面積為從約 150 至約 350 m²/g，且該支撐件之總孔隙體積為從約 0.5 至約 1.1 cc/g。

【0082】一種用於製備一觸媒之方法，該觸媒在一原料之一氫加工期間具有一高 HDN 選擇性，該方法包含：利用一水溶液浸漬一多孔支撐件，該水溶液含有至少一種含有金屬之觸媒組分及至少一種含有磷之觸媒組分的，其中該含有金屬之觸媒組分中之金屬為選自元素週期表之第 VIB 族的至少一種，該含有金屬之觸媒組分中之至少一種其他金屬係選自元素週期表之第 VIII 族，該等組分熱分解成金屬氧化物；以及此後將該所得經浸漬支撐件乾燥並煅燒以提供一支撐觸媒，該支撐觸媒之特徵在於具有：

- (a) 小於 0.60 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；
- (b) 小於 0.45 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；

- (c) 大於 0.23 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；及
- (d) 大於 75 Å 且小於 95 Å 之中值孔隙直徑。

【0083】如段落【0082】之實施例之方法，其中：

- (a) 該第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率為從約 0.05:1 至約 0.59:1；
- (b) 該第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.05 至約 0.44:1；
- (c) 該磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.24:1 至約 0.95:1；
- (d) 該中值孔隙直徑為從約 78 至約 92 Å；且
- (e) 該支撐件包含氧化鋁。

【0084】如段落【0083】之實施例之方法，其中：

- (a) 該第 VIII 族金屬係選自鈷、鎳及其混合物；且
- (b) 該第 VIB 族金屬係選自鉻、鎢及鉬以及其混合物。

【0085】如段落【0078】之實施例之觸媒，其中該觸媒之表面積為從約 150 至約 350 m²/g，且該支撐件之總孔隙體積為從約 0.5 至約 1.1 cc/g。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種支撐觸媒，其包含：至少一種含有金屬之觸媒組分及至少一種含有磷之觸媒組分，其中該含有金屬之觸媒組分中之金屬為選自元素週期表之第 VIB 族的至少一種、選自元素週期表之第 VIII 族的至少一種另一金屬，且其中該等觸媒組分係承載於多孔支撐件上，該觸媒之特徵在於具有：
 - (a) 小於 0.60:1 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；
 - (b) 小於 0.45:1 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
 - (c) 大於 0.23:1 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；以及
 - (d) 大於 75 Å 且小於 95 Å 之中值孔隙直徑。
2. 如請求項 1 之觸媒，其中：
 - (a) 該第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率為從約 0.05:1 至約 0.59:1；
 - (b) 該第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.05 至約 0.44:1；
 - (c) 該磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.24:1 至約 0.95:1；
 - (d) 該中值孔隙直徑為從約 78 至約 92 Å；且
 - (e) 該支撐件包含氧化鋁。
3. 如請求項 2 之觸媒，其中：
 - (a) 該第 VIII 族金屬係選自鈷、鎳及其混合物；且

- (b) 該第 VIB 族金屬係選自鉻、鎢及鉬以及其混合物。
4. 如請求項 1 之觸媒，其中該觸媒之表面積為從約 150 至約 350 m^2/g ，且該支撐件之總孔隙體積為從約 0.5 至約 1.1 cc/g 。
5. 如請求項 1 之觸媒，其中該觸媒之表面積為從約 150 至約 350 m^2/g ，且該支撐件之總孔隙體積為從約 0.5 至約 1.1 cc/g 。
6. 如請求項 1 之觸媒，其呈現出加氫脫氮(HDN)選擇性大於 152%及相對金屬耐受性大於 50%之組合，其中該 HDN 選擇性的計算係以加氫脫氮反應速率常數對加氫脫硫(HDS)反應速率常數的比值計，即 $k_{\text{HDN}}/k_{\text{HDS}}$ ，該相對金屬耐受性的計算係以 HDS 活性降至其初始活性之 20%所花的時間計。
7. 一種用於製備觸媒之方法，該觸媒在原料之氫加工期間具有高加氫脫氮(HDN)選擇性，該方法包含：利用含有至少一種含有金屬之觸媒組分及至少一種含有磷之觸媒組分的水溶液浸漬多孔支撐件，其中該含有金屬之觸媒組分中之金屬為選自元素週期表之第 VIB 族的至少一種，該含有金屬之觸媒組分中之至少一種其他金屬係選自元素週期表之第 VIII 族，該等組分可熱分解成金屬氧化物；以及此後將該所得經浸漬的支撐件乾燥並煅燒以提供支撐觸媒，該支撐觸媒之特徵在於具有：
- (a) 小於 0.60 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；

- (b) 小於 0.45 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
 - (c) 大於 0.23 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；且
 - (d) 大於 75 Å 且小於 95 Å 之中值孔隙直徑。
8. 如請求項 7 之方法，其中：
- (a) 該第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率為從約 0.05:1 至約 0.59:1；
 - (b) 該第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.05 至約 0.44:1；
 - (c) 該磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率為從約 0.24:1 至約 0.95:1；
 - (d) 該中值孔隙直徑為從約 78 至約 92 Å；且
 - (e) 該支撐件包含氧化鋁。
9. 如請求項 8 之方法，其中：
- (a) 該第 VIII 族金屬係選自鈷、鎳及其混合物；且
 - (b) 該第 VIB 族金屬係選自鉻、鎢及鉬以及其混合物。
10. 如請求項 7 之方法，其中該催化劑具有用於石油原料的氫加工之高加氫脫氮(HDN)選擇性，且該催化劑呈現出加氫脫氮(HDN)選擇性大於 152%及相對金屬耐受性大於 50%之組合，其中該 HDN 選擇性的計算係以加氫脫氮反應速率常數對加氫脫硫(HDS)反應速率常數的比值計，即 k_{HDN}/k_{HDS} ，該相對金屬耐受性的計算係以 HDS 活性降至其初始活性之 20%所花的時間計。
11. 一種支撐觸媒，其包含：至少一種含有金屬之觸媒組

分及至少一種含有磷之觸媒組分，其中該含有金屬之觸媒組分中之至少一種金屬為選自鉻、鎢及鉬的元素週期表之第 VIB 族金屬，且該含有金屬之觸媒組分中之至少一種其他金屬為選自鈷及鎳的元素週期表之第 VIII 族金屬，且其中該等觸媒組分係承載於多孔支撐件上，該觸媒之特徵在於具有：

- (a) 從約 0.05:1 至約 0.59:1 的第 VIII 族金屬組分與磷組分之莫耳比率；
- (b) 從約 0.05 至約 0.44:1 的第 VIII 族金屬組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
- (c) 從約 0.24:1 至約 0.95:1 的磷組分與第 VIB 族金屬組分之莫耳比率；
- (d) 從約 78 至約 92 Å 之中值孔隙直徑；及
- (e) 包含氧化鋁之支撐件；且

其中：

- (1) 該觸媒之表面積為從約 150 至約 350 m²/g；且
- (2) 該支撐件之總孔隙體積為從約 0.5 至約 1.1 cc/g。