

# 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：93129843

※申請日期：97.10.1

※IPC 分類：B01J23/85 (2006.01)  
C10G45/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

活化氫處理觸媒之方法

PROCESS FOR ACTIVATING A HYDROTREATING CATALYST

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 荷蘭商亞爾拜瑪公司

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.

2. 日本肯特傑股份有限公司

NIPPON KETJEN CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1.-2.均派特 康尼斯 斯巧威克

SCHALKWIJK, PIETER CORNELIS

彼崔斯 哈博特斯 范 德森

VAN DEURSEN, PETRUS HUBERTUS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭愛美斯福特市斯德森普林路4號

STATIONSPLEIN 4, NL-3818 LE AMERSFOORT,

THE NETHERLANDS

2. 日本東京都港區芝蒲1丁目汐凡北路2-1號

SEAVANS NORTH, 2-1, 1-CHOME, SHIBAURA, MINATO-KU,

TOKYO 105-6791, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS

2. 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬皆爾 愛德安 詹森

JANSEN, MARCEL ADRIAAN

2. 法蘭西斯 威海默斯 范 毫特

VAN HOUTERT, FRANCISCUS WILHELMUS

3. 阿戶 利行

ADO, TOSHIYUKI

4. 加茂 哲郎

KAMO, TETSURO

5. 西本 尚弘

NISHIMOTO, NAOHIRO

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均荷蘭 THE NETHERLANDS

3.-5.均日本 JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003年10月03日；03078071.2

2. 美國；2003年11月03日；60/516,714

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於活化氫處理觸媒之方法。待活化之氫處理觸媒可為新氫處理觸媒或經使用並再生之氫處理觸媒。本發明亦係關於可藉由該方法獲得之氫處理觸媒及其在氫處理中之用途。

### 【先前技術】

大體言之，催化法氫處理含烴原料之目標為移除雜質。通常雜質為硫化合物及氮化合物。自原料中至少部分地移除該等雜質將保證：當最終產物經燃燒時，會排出更少的對環境有害之硫氧化物及/或氮氧化物。另外，硫化合物及氮化合物對石油工業中所採用的將原料轉變成備用(ready-for-use)產品之許多觸媒有毒性。該等觸媒之實例包括裂化觸媒、加氫裂化觸媒及重整觸媒。因此習慣地在原料於(如)裂化裝置中處理之前使原料先經受催化氫處理。催化氫處理意味著在氫處理觸媒之存在下於高溫及高壓下使原料與氫接觸。在該過程中原料中存在之硫化合物及氮化合物轉變成容易移除之硫化氫及氨。

大體言之，氫處理觸媒係由載體連同沉積於其上之VI族金屬組份及VIII族金屬組份組成。最普遍採用之VI族金屬為鉬及鎢，而鈷及鎳為習知之VIII族金屬。磷亦可存在於該觸媒中。製備該等觸媒之先前技術方法之特徵在於：將載體物質與氫化金屬組份複合(如藉由浸滲)，之後煅燒該複合物以將金屬組份轉變為其氧化物。在用於氫處理之

前，通常該等觸媒經預先硫化以將氫化金屬轉變成其硫化物。

由於關於燃料中法律上允許的硫及氮含量的要求變得越來越嚴格，因此不斷需要有具有改良活性之氫處理觸媒。另外，在給定最終硫含量之條件下，更具活性之觸媒將使得在更溫和之處理條件下操作(節約能源)或增加觸媒於再生過程之間的使用壽命(循環時間)成為可能。

WO 96/41848描述一方法，其中包含由載體承載之VIII族氫化金屬氧化物及VI族氫化金屬氧化物之氫處理觸媒藉由與添加劑接觸而活化，該添加劑係至少一種自包含至少2個羥基及2-10個碳原子之化合物及該等化合物之(聚)醚組成之群中選出之化合物，之後該觸媒在使得添加劑可大體上保留在觸媒中之條件下乾燥。在該參照案中描述之添加劑包括糖類及各種醚及聚醚。該觸媒可為新觸媒(未使用)或經再生之已用觸媒中之任一種。

WO 01/02092描述一種再生並活化已用的基於添加劑之觸媒的方法，該方法係藉由於最高500°C之溫度下使其與含氧氣體接觸，接著藉由使其與有機添加劑接觸來活化，如需要接著在使得至少50%之添加劑可保留在該觸媒中之溫度下乾燥。該參照案中描述之較佳添加劑係自包含至少2個含氧部分及2-10個碳原子之化合物及自該等化合物組建(built up)之化合物組成之群中選出之彼等添加劑。所引用之實例包括酸、脂族二醇(aliphatic-dialcohol)、其醚、糖類及含氮化合物。

### 【發明內容】

不過，目前已發現：若觸媒藉由酸及特定添加劑之組合來活化，則在該等參照案中描述之方法可得到改良。因此，本發明係關於活化包含VIB族金屬氧化物及VIII族金屬氧化物之氫處理觸媒之方法，該方法包含：使該觸媒與酸及沸點在80°C至500°C範圍內且在水中溶解度為至少每升5克(20°C、大氣壓下)之有機添加劑接觸，接著視需要在使得至少50重量%之添加劑(相對於添加劑之總初始量)能保留在該觸媒中之條件下乾燥。本發明之方法適合於活化新氫處理觸媒，但亦適合於活化在煙原料之氫處理中已使用之觸媒。

### 【實施方式】

本發明者已發現：考慮到再活化觸媒後為獲得高活性，最好在根據本發明之方法中經活化之氫處理觸媒包含低於5重量%、更佳低於2.5重量%、甚至更佳低於1重量%且最佳低於0.5重量%之結晶份額(定義為VIB族及VIII族金屬之結晶化合物相對於該觸媒總重之重量分率)。理想地，經活化之氫處理觸媒大體上不含結晶份額。結晶化合物可為單一結晶化合物或不同結晶化合物之混合物。例如，在鈷鉬觸媒之情況下，已發現該等活性氫處理金屬可結晶為 $\alpha$ 鉬酸鈷( $\alpha$  CoMoO<sub>4</sub>)。視觸媒中氫處理金屬組成而定，可形成不同的結晶化合物(諸如鉬酸鎳、鎢酸鈷及鎢酸鎳)，可發現其混合物或混合之金屬晶體。結晶份額可用X-射線繞射技術進行量測。

吾人發現：根據本發明之方法之優勢不僅在已用並再生之觸媒上而且在新氫處理觸媒上皆可獲得。特定言之，對經煅燒之新氫處理觸媒，藉由使用根據本發明之活化方法可獲得活性之相當大之改良。在經煅燒之新氫處理觸媒中，(特定言之)在高於 $350^{\circ}\text{C}$ 之溫度下煅燒時發現相當多之結晶份額，當在高於 $400^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ 或高於 $500^{\circ}\text{C}$ 煅燒時更是如此。當根據本發明之方法中新氫處理觸媒包含至少0.5重量%、較佳至少1重量%、更佳至少2.5%重量且最佳至少5重量%之結晶份額時，可獲得非常好之活性改良。

本發明亦係關於可藉由以上描述之方法獲得之氫處理觸媒，特定言之，係關於包含VIII族金屬氧化物及VI族金屬氧化物之氫處理觸媒，該觸媒額外地包含酸及沸點在 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $500^{\circ}\text{C}$ 範圍內且在水中溶解度為至少每升5克( $20^{\circ}\text{C}$ 、大氣壓下)之有機添加劑。該觸媒較佳為經再生之已用觸媒或經煅燒之新觸媒，其中該觸媒較佳包含低於5重量%、更佳低於2.5重量%、最佳低於1重量%之結晶份額(以VIB族及VIII族金屬結晶化合物相對於觸媒總重之重量分率來表示)。

EP-A-0601722描述一種製備觸媒之方法，該方法係藉由將氧化鋁載體物質於含有氫處理金屬元素、磷酸及有機添加劑之溶液中浸滲，接著在低於 $200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下乾燥以防止添加劑分解或蒸發。該方法不涉及新氫處理觸媒或已用並再生之氫處理觸媒之活化。該方法中，活性氫處理金屬在浸滲溶液中之磷酸及有機添加劑存在下沉積，並與其錯

合。令人驚奇的是：氫處理金屬已沉積於其中之已用並再生之氫處理觸媒或新氫處理觸媒可用酸及具有特定沸點及溶解度特徵之有機添加劑來活化。

用於根據本發明之方法的起始物質為包含VIII族氫化金屬氧化物及VI族氫化金屬氧化物之氫處理觸媒，其進一步指明為氧化物觸媒。通常存在於該觸媒中之所有VIII族及VI族氫化金屬中至少80%係氧化物形式，較佳為至少90%、更佳為至少95%、甚至更佳為至少98%。觸媒中以氧化物形式存在之金屬的百分比可由X-射線螢光光譜法(XRF)或感應耦合電漿光譜法(ICP)來量測。該等百分比為相對於金屬總重之重量百分比。

因此，在根據本發明之方法中作為起始物質使用之氧化氫處理觸媒可為藉由以下方法製備之氧化氫處理觸媒：其中氫化金屬組份及載體複合，之後該複合物質經受煅燒步驟以將氫化金屬組份轉變為其氧化物。不過，其亦可為藉由移除其中焦炭而再生之已用氫處理觸媒。該種情況下，該觸媒可能含有或可能不含有首次使用前之添加劑。

起始觸媒包含通常由載體承載之VIII族金屬氧化物及VI族金屬氧化物。可提及之VI族金屬為鉬、鎢及鉻，其中較佳為鉬或鎢。尤其較佳為鉬。VIII族金屬包括鎳、鈷及鐵。較佳為鎳、鈷或其組合。該觸媒通常具有在0.1重量%至50重量%範圍內之金屬含量，其作為基於觸媒總重之氧化物來計算。VI族金屬組份通常以5-40重量%、較佳10-35重量%、更佳15-30重量%之量(作為三氧化物計算)而存

在。VIII族金屬組份通常以1-10重量%、較佳2-8重量%之量(作為氧化物計算)而存在。若須要，觸媒亦可含有其它組份諸如磷、鹵素及硼。特定言之，為改良觸媒之加氫脫氮反應活性，磷於1-10重量%之量(作為 $P_2O_5$ 計算)下的存在可能係較佳的。

觸媒載體可包含習知氧化物，如氧化鋁、二氧化矽、(二氧化)矽-(氧化)鋁、(二氧化)矽-(氧化)鋁分散於其中之氧化鋁、經二氧化矽塗覆之氧化鋁、氧化鎂、氧化鋇、氧化硼、及二氧化鈦以及該等氧化物之混合物。通常，作為氧化鋁、(二氧化)矽-(氧化)鋁、(二氧化)矽-(氧化)鋁分散於其中之氧化鋁或經二氧化矽塗覆之氧化鋁的載體受到青睞。氧化鋁及含有高達10重量%之二氧化矽的氧化鋁特別受到青睞。在該組群中含有過渡型氧化鋁(諸如 $\eta$ 氧化鋁、 $\theta$ 氧化鋁、 $\gamma$ 氧化鋁)之載體較佳，其中 $\gamma$ 氧化鋁載體為尤其最佳。

觸媒之孔隙體積(pore volume)(經由汞滲透法(mercury penetration)量測，接觸角 $140^\circ$ ，表面張力480 dyn/cm)對於根據本發明之方法並非關鍵性的，且其通常在0.2至2 ml/g範圍內，較佳在0.4至1 ml/g範圍內。比表面積(specific surface area)對於根據本發明之方法亦並非關鍵性的，且其通常在 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內(用BET方法量測)。較佳地，觸媒應具有在7-15 nm範圍內之中值孔徑(median pore diameter)(由汞壓孔率測定法(mercury porosimetry)量測)，且總孔隙體積之至少60%應在中值孔徑 $\pm 2\text{ nm}$ 範圍

內。

觸媒係以球形或壓出型材之形式以習知方式採用的。合適的壓出型材類型之實例已揭示於文獻(參看 *int. al.*, US 4 028 227)中。高度適合於使用者為圓柱形顆粒(其可為中空亦可不為中空)以及對稱及不對稱之多瓣狀顆粒(2、3或4個瓣葉)。

根據本發明之方法中，氧化氫處理觸媒與酸及沸點在 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $500^{\circ}\text{C}$ 範圍內且在水中溶解度為至少每升5克之有機添加劑接觸。

酸及添加劑藉由浸滲以液體形式合併入觸媒中。對酸而言，這通常意味著其處於溶解狀態。對添加劑而言，是否需要溶劑應視其性質而定。若該添加劑流動性充分足以在沒有溶劑存在下進入觸媒孔隙中，則可以不使用溶劑。但是通常應使用溶劑。雖然其它化合物(如甲醇、乙醇及其它醇類)視添加劑及酸的性質而定亦可能適合，但溶劑通常為水。

在本發明方法之一較佳實施例中，與酸合併後觸媒經受一陳化(*aging*)步驟。當觸媒仍然潤濕時，亦即自觸媒中移除溶劑之前實現該陳化步驟。已發現：當煙原料之氫處理中已使用之觸媒需再活化時，該陳化步驟特別有利。陳化步驟中所應用之陳化時間係溫度之函數。大體言之，陳化時間隨陳化溫度增加而減少。陳化步驟通常花費至少15分鐘。經過一段特定時間之後(如超過48小時之後)，觀察不到額外的活性改良。若陳化步驟於介於 $0^{\circ}\text{C}$ 與 $50^{\circ}\text{C}$ 之間之

溫度下執行，則陳化時間通常為至少1小時、較佳為至少2小時、更佳為至少6小時。若陳化步驟在高於50°C之溫度下執行，則陳化時間通常為至少0.5小時、較佳為至少1小時、更佳為至少2小時。亦可在熱水條件下於高於100°C之溫度下歷經15分鐘以上之時間來實現該陳化步驟。該陳化步驟亦可藉由以微波或感應加熱來加熱觸媒而執行。較佳地，觸媒組合物陳化之時間足以將結晶份額降低至低於5重量%、更佳低於2.5重量%。進一步發現：若根據本發明之方法中酸濃度為至少5重量%、較佳為至少7重量%、最佳為至少10重量%(相對於觸媒總重)，則陳化時間可相當大地降低及/或可達成明顯更好之結果。

若已使用溶劑來將添加劑及/或酸合併入觸媒中，則該觸媒在浸滲步驟已完成後可進行乾燥以移除溶劑之至少一部分，通常至少50%、較佳至少70%、更佳至少80%(以相對於化合物初始重量之重量百分比計)。對根據本發明之方法而言至關重要的是：任何乾燥步驟係以使得添加劑之至少一部分保留在觸媒中之方式來實現。由此不煨燒觸媒。因而，待應用之乾燥條件於較重程度上係視特定添加劑可沸騰或分解之溫度而定。在本發明之情形中，乾燥步驟應在使得在浸滲步驟中合併入觸媒中之添加劑之至少50%、較佳70%、更佳90%在乾燥步驟後仍然存在於觸媒中的條件下執行。當然，最好在乾燥步驟中於觸媒中保留盡可能多的添加劑，但是由於使用更易揮發之化合物，在乾燥步驟中不能總是避免蒸發。乾燥步驟可(例如)在空氣

中、在真空下或在惰性氣體中執行。雖然視添加劑之性質而定可能有必要使用更高或更低之溫度，但通常而言，具有低於220°C之乾燥溫度是有利的。

酸及添加劑可同時或不按特定順序依次合併入觸媒中。

在一實施例中，使起始物質與酸溶液接觸，接著視需要乾燥。然後，有機添加劑合併入觸媒中，接著視需要在使得添加劑之至少50%(以相對於化合物初始重量之重量百分比計)保留在觸媒中之條件下進行乾燥步驟。若在該實施例中執行陳化步驟，則該陳化可在有機添加劑已合併入觸媒組合物之前或之後執行。

在另一實施例中，第一步中之有機添加劑合併入起始物質，接著視情況在使得至少50%之添加劑保留在觸媒中之條件下進行乾燥步驟。然後，所產生之物質與酸溶液接觸，接著視情況進行陳化步驟及/或在使得至少50%之添加劑保留在觸媒中之條件下乾燥。

分不同步驟將酸及添加劑合併入觸媒中之優勢在於浸滲溶液之特性可經調適以滿足酸及添加劑之要求。然而，出於效率之原因，最好將起始觸媒與包含酸及添加劑兩者之單一浸滲溶液接觸，接著視情況進行陳化步驟及/或在使得至少50%之添加劑保留在觸媒中之條件下進行乾燥步驟。

酸可為無機酸或有機酸。無機酸定義為不含碳原子之酸性組份。無機酸之實例包括 HCl、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $(NH_4)H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $H_2PHO_3$ 、 $H_2P_2H_2O_5$ 、

及 $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ 。因為磷本身可以對氫處理觸媒之活性產生正向影響，所以在無機酸之組群中，含有磷之酸較佳。 $H_3PO_4$ 尤其較佳。

使用無機酸的一個缺點是抗衡離子(counterion)(如氯化物、硫酸根或硝酸根)會合併入觸媒組合物中。若本發明之活化方法重複許多次，則該情況可能導致該等抗衡離子不恰當地累積於觸媒組合物中。不過，視抗衡離子的性質及所設想的再生步驟之次數而定，該情況可能不會構成問題。因為有機酸不具有該項缺點，所以較佳。

在本說明書之情形中，有機酸定義為包含至少一個羧基(COOH)之化合物。該有機酸通常為包含至少一個羧基及1-20個碳原子(包括羧基中之碳原子)之羧酸。合適的酸包括乙酸、檸檬酸、羥基丁二酸、順丁烯二酸、甲酸、乙醇酸、羥基丙酸、羥基丁酸、羥基己酸、酒石酸、甘油酸、葡萄糖酸、草酸、丙二酸、聚丙烯酸、抗壞血酸及含氮酸如EDTA(乙二胺四乙酸)及CyDTA(1,2環己烷二胺四乙酸)等等。在此組群內，較佳為包含至少2個羧基之化合物。結合成本與活性考慮，較佳為檸檬酸、羥基丁二酸、順丁烯二酸、丙二酸及酒石酸。尤其較佳為檸檬酸。

在根據本發明之方法中與酸組合使用之有機添加劑為有機化合物，即，包含至少一個碳原子及至少一個氫原子之化合物，其沸點在80-500°C範圍內且在水中溶解度為室溫(20°C)(大氣壓)下至少每升5克。較佳添加劑為含氧或含氮化合物。

添加劑之沸點較佳在 100-400°C 範圍內，更佳在 150-350°C 範圍內。添加劑之沸點在以下兩者間取得平衡：一方面要求在製備過程(包括乾燥步驟)期間該添加劑保留在觸媒中，且另一方面需要在觸媒使用或硫化期間自觸媒中移除該添加劑。在有機添加劑沒有沸點而實則在特定溫度範圍內分解之情況下，術語沸點係用以表示與組合物溫度相同之意義。

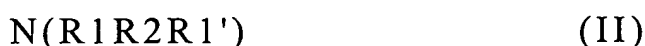
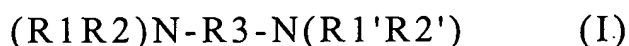
添加劑之溶解度為室溫下至少每升 5 克，較佳為至少每升 10 克。應注意：對添加劑溶解度之要求有雙重理由根據。首先，滿足該溶解度要求之化合物方便應用於浸滲溶液中。額外地，滿足該等溶解度要求之化合物似乎以某種方式與觸媒中存在之金屬組份相互作用導致最終產物活性增加。

在此定義範圍內，可區別各種組群之添加劑。

第一(在此時機係較佳之)組添加劑為包含至少兩個氧原子及 2-20 個碳原子、較佳 2-10 個碳原子之有機化合物及自該等化合物組建之化合物之組群。自包含至少兩個含氧部分(如羧基、羰基或羥基部分)及 2-10 個碳原子之化合物及自該等化合物組建之化合物組成之群中選出之有機化合物較佳。合適化合物之實例包括丁二醇、丙酮醛、乙醇醛、及丁間醇醛。在此時機，在該組群中自每分子包含至少兩個羥基及 2-10 個碳原子之化合物以及該等化合物之(聚)醚組成之群中選出之添加劑受到青睞。來自該組群之合適化合物包括脂族醇如乙二醇、丙二醇、丙三醇、三甲醇乙

烷、三甲醇丙烷等等。該等化合物之醚類包括二乙二醇、二丙二醇、丙二醇、三甘醇、三丁醇、四乙二醇、四戊二醇(tetrapentylene glycol)。此範圍可外推以包括聚醚如聚乙二醇。適合用於本發明之其它醚類包括乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丙基醚及二乙二醇單丁基醚。其中，分子量介於200與600之間之乙二醇、二乙二醇、三甘醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇及聚乙二醇較佳。每分子包含兩個羥基及2-10個碳原子之化合物之另一組群為糖類。較佳糖類包括單糖(如葡萄糖及果糖)。其醚類包括二糖(如乳糖、麥芽糖及蔗糖)。該等化合物之聚醚包括多糖。該組群之有機化合物較佳為大體上飽和，其證據為碘數目少於60、較佳少於20。

適合用於本發明之第二組有機添加劑為彼等包含至少一個共價鍵合氮原子及至少一個羰基部分之化合物。該種類型之有機化合物較佳包含至少兩個羰基部分。較佳為在羰基中至少存在一個羰基部分。進一步較佳為至少一個氮原子以共價鍵合於至少兩個碳原子上。較佳有機化合物滿足式(I)或(II)



其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1'</sub>及R<sub>2'</sub>係獨立選自具有高達10個碳原子之烷基、烯基及烯丙基，其視情況經一或多個選自羰基、羧基、酯、醚、胺基或醯胺基之基團取代。R<sub>3</sub>係具有高達

10個碳原子之伸烷基，其可插入-O-或-NR<sub>4</sub>-。R<sub>4</sub>係選自與如上指明之用於R<sub>1</sub>之組群相同之組群。R<sub>3</sub>伸烷基可經一或多個選自羰基、羧基、酯、醚、胺基或醯胺基之基團取代。如以上所述，式(I)或(II)之有機化合物包含至少一個羰基部分係至關重要的。

較佳R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>'及R<sub>2</sub>'(式(I))中至少兩個及R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及R<sub>1</sub>'(式(II))中至少兩個具有式-R<sub>5</sub>-COOX，其中R<sub>5</sub>係具有1-4個碳原子之伸烷基，且X為氫或另一陽離子(如銨、鈉、鉀及/或鋰陽離子)。若X為多價陽離子，一個X可以連接兩或兩個以上-R<sub>5</sub>-COO基團。式(I)化合物之典型實例為乙二胺(四)乙酸(EDTA)、羥乙二胺三乙酸及二伸乙基三胺五乙酸。式(II)化合物之典型實例為氮川三乙酸(nitrilotriacetic acid)(NTA)。出於溶解度的原因，該等化合物之鹽可能較佳。

應注意：以上提及之有機添加劑之描述包涵各種酸性組份。在本發明之情形中討論到酸與有機添加劑之組合時，這意味著使用(至少)兩種不同化合物，其中一個為酸，且其中另一個滿足對於有機添加劑所提出之關於溶解度及沸點之要求。後一化合物可為或亦可不為酸性。

自環境的觀點來看，較佳採用大體上無硫之添加劑。另外，含硫添加劑通常相對於氧係不穩定的。因此，若要使用含硫添加劑，則隨後的所有處理步驟都必須在惰性氣氛下執行。亦出於此原因較佳使用無硫添加劑。這對酸及有機添加劑兩者都適用。

單一化合物以及化合物之組合皆可用於作為添加劑。

在根據本發明之方法中使用之酸及添加劑的總量、及根據本發明之觸媒中存在的酸及添加劑之總量為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中至少0.01莫耳、較佳至少0.05莫耳、更佳至少0.1莫耳之酸及添加劑總量。通常，該莫耳比至多為3，較佳至多為2。

若使用無機酸，則酸的量通常為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.01與1莫耳之間，較佳為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.05與0.5莫耳之間。

若使用有機酸，則酸的量通常為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.01與1莫耳之間，較佳為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.05與0.5莫耳之間。

有機添加劑的量通常為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.1與2.5莫耳之間，較佳為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.15與1莫耳之間，更佳為每莫耳VIB族金屬及VIII族金屬總量中介於0.2與1莫耳之間。

酸與添加劑之間之莫爾比通常為0.01-10:1，較佳為0.1-5:1,更佳為0.15-3:1。

大體言之，若所加酸及添加劑之總量過少，則將得不到本發明之有利效果。另一方面，加入總量特別大之酸及添加劑不會改良本發明之效果。如熟習此項技術者所顯而易見，在一特定狀況下待使用之酸及添加劑的準確量應視多種參數而定，其包括觸媒中金屬含量、孔隙體積及觸媒中孔隙大小分佈、酸及添加劑的性質、浸滲溶液中待使用之

溶劑、浸滲條件等等。將以上提及變數考慮在內來判定每個特定狀況下待使用之酸及添加劑之最適宜量完全在熟習此項技術者能力範圍之內。

本發明亦係關於包含由載體承載之VIII族金屬氧化物及VI族金屬氧化物之氫處理觸媒，該觸媒額外包含如以上描述之酸及有機添加劑。

本發明之經乾燥含添加劑之氫處理觸媒可在用於烴原料之氫處理前先經受硫化步驟，但是，如前面已解釋過，這不是必需的。若決定在使用前先硫化觸媒，則該步驟可以該技術中之已知方法中之一種來進行。例如，可以使觸媒與無機或有機硫化化合物(如硫化氫、元素硫或有機多硫化物)接觸，或藉由使其與已添加有硫化化合物之烴原料接觸來硫化觸媒。此情況作為觸媒硫化或預先硫化應全部係熟習此項技術者所已知。

本發明之觸媒可用於廣泛範圍內原料之氫處理以實現加氫脫硫反應、加氫脫氮反應及加氫脫芳構反應中一或多種反應。合適原料之實例包括中間餾出物、煤油、石腦油、真空汽油(vacuum gas oil)及重汽油。該觸媒特別適合用於超深加氫脫硫反應，即達成產物含硫量低於200 ppm、更特定而言達成產物含硫量低於50 ppm的加氫脫硫反應。諸如250-450°C範圍內之溫度、5-250 bar範圍內之壓力、0.1-10 h<sup>-1</sup>範圍之每小時空間速度及50-200 NI/I範圍內之氫/油比之習知處理條件可適用於此處。

如上所指明，根據本發明之方法中待活化之觸媒為新氫

處理觸媒或已用並再生之氫處理觸媒中之任一種。

根據本發明之方法中適合用於作為起始物質之新氧化氫處理觸媒係此項技術中已知的。該等觸媒可由(如)以下方法得到。載體前驅體係(例如氧化鋁之情況下)以氧化鋁水凝膠(水軟鋁石)形式而製備。在其(例如藉由噴霧乾燥法)乾燥或未經乾燥之後，使其(例如藉由擠壓)形成顆粒。成形顆粒在 $400^{\circ}\text{C}$ 至 $850^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下煅燒，產生(在氧化鋁之情況下)含有過渡型氧化鋁(如 $\gamma$ 氧化鋁、 $\theta$ 氧化鋁、 $\gamma$ 氧化鋁)之載體。然後，氫化金屬及可選擇之其它組份(如磷)之前驅體以合適量在觸媒上沉積(例如以水溶液形式)。在VI族金屬及VIII族金屬之情況下，前驅體可為鉬酸銨、鎢酸銨、硝酸鈷及/或硝酸鎳。合適之磷組份前驅體包括磷酸及各種磷酸氫銨。視情況在 $25^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下進行乾燥步驟之後，產生之物質在 $350^{\circ}\text{C}$ - $750^{\circ}\text{C}$ 範圍內、更特定而言 $425^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下煅燒，藉以將所有金屬組份前驅體及可選擇之其它組份前驅體轉變形成為氧化物組份。

熟習此項技術者應顯而易見：可存在關於該方法的極大數目之變體。因此，可應用複數個浸滲步驟，且待使用之浸滲溶液含有一或多種待沉積之組份前驅體、或其中一部分。代替浸滲技術可使用浸漬(dipping)方法、噴霧方法等等。有多次浸滲、浸漬等等時，乾燥及/或煅燒可在其過程之間執行。或者，在執行載體成形步驟前一或多種組份前驅體可與載體全部或部分混合。在此實施例中，組份前

驅體物質或其一部分可以(例如)浸滲之方法沉積於尚未成形之載體物質(比如粉末)上，之後執行成形步驟。或者，可在成形步驟期間而非在此之前將一或多種組份前驅體與載體物質全部或部分地緊密混合。適合此方法之技術為共造粒(co-pelletisation)或共擠壓。推薦本方法中採用之VIB族金屬組份前驅體為三氧化鉬。

氧化氫處理觸媒及其製備方法係熟習此項技術者普通常識之一部分且描述於(例如)US 4 738 767、US 4 062, 809、US 4 500 424、GB 1 504 586、US 4 212 729、US 4 326 995、US 4 051 021、US 4 066 574、EP-A 0 469 675中。

本發明之活化方法亦可應用於在煙原料之氫處理中已使用且隨後經再生之觸媒。

本發明亦係關於再生並活化已用氫處理觸媒之組合方法，其中包含VIB族金屬氧化物及VIII族金屬氧化物之已用氫處理觸媒首先經受再生步驟以移除碳及硫沉積物，接著藉由使其與酸及沸點在80°C至500°C範圍內且在水中溶解度為至少每升5克(20°C、大氣壓下)之有機添加劑接觸來活化由此得到之物質。

根據本發明之方法，再生步驟係藉由使以添加劑為基礎之已用觸媒與含氧氣體在使得以下情況能夠出現之條件下接觸來執行：即再生後，觸媒含碳量通常低於3重量%、較佳低於2重量%、更佳低於1重量%；再生後，觸媒含硫量通常低於2重量%、較佳低於1重量%。再生步驟前，觸媒之含氧量通常高於5重量%、典型地介於5重量%與25重量

%之間。再生步驟前觸媒之含硫量通常高於5重量%、典型地介於5重量%與20重量%之間。

再生步驟期間最高觸媒溫度由待再生觸媒之特性及所用方法所受之制約因素來控制，原則上較佳使用較高之最高溫度因為這將使縮短再生時間成為可能。不過，高再生溫度具有破壞觸媒的危險。金屬含量較高之觸媒通常比金屬含量較低之觸媒要求更低之最高觸媒溫度。通常，再生期間之最高觸媒溫度為至高650°C、較佳為至高575°C、更佳為至高550°C、甚至更佳為至高525°C。

再生過程期間最高觸媒溫度通常為至少300°C、較佳為至少350°C、更佳為至少400°C、甚至更佳為至少450°C。

應注意：在本說明書中除非另有明確指明，否則任何給定溫度都與觸媒溫度有關。觸媒溫度可由熟習此項技術者已知之任何方式(例如藉由適當放置熱電偶)來測定。

在氧存在之條件下再生步驟較佳分兩步執行，即較低溫度之第一步及較高溫度之第二步。在較低溫度之第一步，觸媒與含氧氣體於100°C至370°C、較佳175°C至370°C之間之溫度下接觸。在較高溫度之第二步，觸媒與含氧氣體於300°C至650°C、較佳320°C至550°C、甚至更佳350°C至525°C之間之溫度下接觸。第二步期間之溫度比上述第一步之溫度高，較佳高出至少10°C、更佳高出至少20°C。將上述指明因素考慮在內，合適的溫度範圍之判定係完全在熟習此項技術者能力範圍內。

較佳地，觸媒使用床厚為1-15公分(若可應用則較佳)之

移動床方法再生。在本說明書之情形中，術語"移動床"係用以意指相對於裝置而言觸媒處於移動狀態的所有方法，其包括沸騰床方法、流體化方法、觸媒旋轉通經一裝置之方法及觸媒處於移動狀態之所有其它方法。再生過程(包括剝離)之持續時間應視觸媒之特性及執行該過程的確切方式，但是通常應介於0.25與24小時之間，較佳介於2與16小時之間。

經再生之觸媒應與根據本發明之方法中之如上面所描述的酸及添加劑接觸。

本發明係由以下實例來說明，但並非意欲其限制於該等實例或受該等實例之限制。

#### **實例1：用檸檬酸及聚乙二醇活化已用之觸媒**

在LGO給料之氫處理中已使用12個月之氫處理觸媒由以下方法再生。該觸媒含有23.2重量%之碳、9重量%之硫及22.4重量%之煙。

第一步，藉由剝離將煙自觸媒中移除。然後，藉由使其與空氣在490°C-500°C之溫度下接觸24小時之時間來再生該觸媒。由此得到之經再生之起始物質含有氧化鋁載體承載的鉬、鈷及磷。

經再生之觸媒經由孔隙體積浸滲法用含檸檬酸及聚乙二醇(其含量分別為每莫耳氫化金屬中0.1莫耳酸及每莫耳氫化金屬中0.5莫耳聚乙二醇)之浸滲溶液浸滲，且隨後於120°C之溫度下乾燥隔夜。

該觸媒在具有以下特性之LGO給料上測試：

S(wt.%)	1.4837
N(wt. ppm)	170
密度 (15°C, g/ml)	0.8609
黏度 (50°C, cSt)	4.11
H(wt.%)	12.90
蒸餾資料 (ASTM D 86, °C)	
初始沸點	182
10 體積 %	288
50 體積 %	325
90 體積 %	364
最終沸點	375

該觸媒在 1.5 h<sup>-1</sup>之液體每小時空間速度 (LHSV) 及 200 NI/I 之氫油比下在其中溫度及壓力變化的各種條件下測試。每種條件保留兩天。該觸媒與新觸媒並列進行測試。以下給出測試條件及兩種觸媒之活性。

	T(°C)	氫分壓(MPa)	新觸媒 RVA-HDS (ppm S)	再活化之觸媒 RVA-HDS (ppm S)
1	345	5.1	100(42)	93 (50)
2	350	5.1	100(28)	93 (33)
3	350	3.0	100(159)	98(165)
4	350	5.1	100(55)	103(52)

由以上表格可看出，已消耗並再活化之觸媒的活性已經重新恢復成與新觸媒活性大體上同樣高的活性。比較而言，已消耗之觸媒再生後之活性與其初始活性相比為其 70%。

## 實例2：用磷酸及聚乙二醇活化已用之觸媒

在LGO給料之氫處理中已使用24個月之氫處理觸媒由以下方法再生。該觸媒包含25.4重量%之碳、8.8重量%之硫及18.3重量%之煙。第一步，藉由剝離將煙自觸媒中移除。然後，藉由使其與空氣在450°C之溫度下接觸24小時之時間來再生該觸媒。由此得到之經再生之起始物質含有氧化鋁載體承載的鉬、鈷及磷。

經再生之觸媒經由孔隙體積浸滲法用含磷酸及聚乙二醇(其含量為每莫耳氫化金屬中0.2莫耳聚乙二醇)之浸滲溶液浸滲，且隨後於120°C之溫度下乾燥隔夜。最終觸媒含有4.8重量%之磷(以 $P_2O_5$ 計算)而初始觸媒含有1.6重量%之磷。

該觸媒在具有以下特性之LGO給料上測試：

S (wt.%)	1.323
N (wt. ppm)	110
密度(15°C, g/ml)	0.8574
蒸餾資料(ASTM D 86, °C)	
初始沸點	183
10體積%	253
50體積%	298
90體積%	360
最終沸點	380

該觸媒在3.92 MPa之氫分壓、1.5 h<sup>-1</sup>之液體每小時空間

速度(LHSV)及200 NI/I之氫油比下在其中溫度變化之各種條件下測試。每種條件保留兩天。該觸媒與新觸媒並列進行測試。以下給出測試條件及兩種觸媒之活性。

	T(°C)	新觸媒 RVA-HDS (ppm S)	再活化之觸媒 RVA-HDS (ppm S)
1	340	100(114)	98(120)
2	350	100(39)	99(41)
3	330	100(406)	101 (398)

由以上表格可看出，已消耗並再活化之觸媒的活性已經重新恢復成與新觸媒之活性大體上同樣高的活性。比較而言，在煙油之氫處理中使用24小時之後之已消耗觸媒的HDS相對體積活性與其初始相對體積活性相比已減至53%。

### 實例3：用檸檬酸及聚乙二醇活化已用之觸媒

在煙給料之氫處理中已使用之氫處理觸媒由以下方法再生。該觸媒含有17.9重量%之碳及10.7重量%之硫。藉由使其與空氣在500°C至530°C之溫度下接觸來再生該觸媒。由此得到之經再生之起始物質含有氧化鋁載體承載的鉬、鎳及磷。

經再生之觸媒藉由孔隙體積浸滲法用含檸檬酸及聚乙二醇(其含量分別為每莫耳氫化金屬中0.09莫耳酸及每莫耳氫化金屬中0.22莫耳聚乙二醇)之浸滲溶液浸滲，且隨後在潤濕時陳化24小時並於90°C之溫度下乾燥隔夜。

該觸媒在具有以下特性之CGO給料上測試：

S (wt.%)	2.44
N (wt. ppm)	3546
密度 (15°C, g/ml)	0.9173
H (wt.%)	11.7
蒸餾資料 (ASTM D 1160, °C)	
初始沸點	176°C
10 體積 %	250°C
50 體積 %	332°C
90 體積 %	412°C
最終沸點	503°C

該觸媒在 387°C 之溫度、100 bar 之壓力、2.1 h<sup>-1</sup> 之液體每小時空間速度 (LHSV) 及 1000 NI/I 之氫油比下測試。經再生並再活化之觸媒之加氫脫氮反應活性為新觸媒加氫脫氮反應活性的 90%。比較而言，已消耗之觸媒在再生後再活化之前的活性為新觸媒活性的 60%。

比較實驗 1 至 3 及實例 4 至 8：

在比較實驗 1 至 3 及實例 4 至 8 中，不同觸媒按以下描述之方法製備。該等觸媒在液態汽油 (LGO) 上於 340°C 之溫度、45 bar 之壓力、2.5 h<sup>-1</sup> 之液體每小時空間速度 (LHSV) 及 200 NI/I 之氫油比下測試。量測其加氫脫硫反應活性。量測之相對體積活性值 (RVA) 在以下表格中指明。

使用 X-射線繞射量測鉬酸鈷之結晶份額 (CRYS)。結晶

份額(表示為相對於觸媒重量之重量百分比)係自X-射線繞射圖來估算，即對照100%結晶 $\alpha$ 鉬酸鈷測定之校準曲線(calibration curve)估算 $\alpha$ 鉬酸鈷晶體反射之峰面積來求得。

所有再活化反應用包含有機添加劑及/或酸之溶液由孔隙體積浸滲法執行，接著於60°C陳化兩小時，接著於120°C乾燥。

比較實驗1(CE1)係實例1中描述之再生觸媒。在比較實驗2(CE2)中，僅使用於5重量%(相對於觸媒重量)之量下之檸檬酸(CA)來再活化CE1之觸媒。在比較實驗3(CE3)中，僅使用於10重量%(相對於觸媒重量)之量下之聚乙二醇(PEG)來活化CE1之觸媒。在根據本發明之實例4(Ex4)中，用4重量%之CA及10重量%之PEG來活化CE1之觸媒。在實例5(Ex5)中，用10重量%之CA及10重量%之PEG來活化CE1之觸媒。在實例6(Ex6)中，用3.75重量%之乙酸(HAC)及10重量%之PEG來活化CE1之觸媒。在實例7(Ex7)中，用4重量%之CA及5重量%之丙三醇(GLY)來活化CE1之觸媒。

可推斷：根據本發明之方法可引起已用並再生之觸媒幾乎完全恢復催化活性，特別是在檸檬酸含量較高時。該等實例顯示酸及有機添加劑之協同作用效果。

比較實驗4(CE4)係關於包含二氧化矽/氧化鋁載體承載之鈷及鉬之新觸媒，其已於500°C之溫度下煅燒。根據本發明之實例8(Ex8)係用4重量%之CA及10重量%之PEG再活

化之CE4觸媒。實例8顯示藉由再活化新觸媒亦可獲得顯著活性改良。

實驗	酸	添加劑	RVA	CRYS
CE1	-	-	42	8.4
CE2	CA	-	46	
CE3	-	PEG	50	
Ex4	CA	PEG	61	2.4
Ex5	CA 10%	PEG	97	<0.5
Ex6	HAC	PEG	55	
Ex7	CA	GLY	54	
CE4	-	-	70	2.1
Ex8	CA	PEG	76	

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於活化包含VIB族金屬氧化物及VIII族金屬氧化物之氫處理觸媒之方法，該方法包含使該觸媒與酸及沸點在80°C至500°C範圍內且在水中溶解度為至少每升5克(20°C、大氣壓下)之有機添加劑接觸，接著視需要在使得至少50%之添加劑能保留在該觸媒中之條件下乾燥。該氫處理觸媒可為新的氫處理觸媒或經再生之已用過氫處理觸媒。

## 六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：(無)
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

**十、申請專利範圍：**

1. 一種活化包含 VIB 族金屬氧化物及 VIII 族金屬氧化物之氫處理觸媒之方法，該方法包含使該觸媒與酸及沸點在 80°C 至 500°C 範圍內且在水中溶解度為至少每升 5 克 (20°C、大氣壓下) 之有機添加劑接觸，接著視情況在使得至少 50% 之該添加劑能保留在該觸媒中之條件下乾燥。
2. 如請求項 1 之方法，其中該經活化之氫處理觸媒包含低於 5 重量% 之結晶份額，該結晶份額係以 VIB 族金屬及 VIII 族金屬結晶化合物相對於該觸媒總重之重量分率來表示。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該經活化之氫處理觸媒大體上不包含結晶份額。
4. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該氫處理觸媒為經再生之已用過氫處理觸媒。
5. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該氫處理觸媒為新的氫處理觸媒。
6. 如請求項 5 之方法，其中該新氫處理觸媒係經煅燒。
7. 如請求項 5 之方法，其中該新氫處理觸媒包含至少 0.5 重量% 之結晶份額。
8. 如請求項 1 之方法，其中該觸媒在接觸該酸後在潤濕下經受一陳化步驟。
9. 如請求項 8 之方法，其中該觸媒陳化之時間足以將該結晶份額降低至低於 5 重量%。

10. 如請求項1、2、8或9之方法，其中該酸濃度係相對於該觸媒總重而言的至少5重量%。
11. 如請求項1、2、8或9之方法，其中該酸為無機酸。
12. 如請求項1、2、8或9之方法，其中該酸為包含至少一個羧基及1至20個碳原子之羧酸。
13. 如請求項12之方法，其中該酸為檸檬酸。
14. 如請求項1、2、8或9之方法，其中該添加劑為含氧或含氮之有機化合物，其沸點在100°C至400°C範圍內且在水中溶解度為室溫(20°C)(大氣壓)下每升至少5克。
15. 如請求項14之方法，其中該添加劑係自每分子包含至少兩個羥基及2至10個碳原子之化合物及該等化合物之(聚)醚組成之群中選出。