



(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 I579043 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：102103288

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. : **B01J21/04 (2006.01)** **B01J21/06 (2006.01)**
B01J35/08 (2006.01) **B01J35/10 (2006.01)**
B01J37/08 (2006.01) **B01J32/00 (2006.01)**
C10G45/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/17 美國 61/600,024

(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：普雷加 斯塔尼斯勞 PLECHA, STANISLAW (US)；度馬 弗瑞 D DUMA, VIOREL D. (RO)；克雷敦 約翰 E CREIGHTON, JOHN E. (US)；加賀美成信 KAGAMI, NARINOBU (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

US 4179408A

US 4440631A

審查人員：謝瑩貞

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

球形觸媒支撐物及其製備方法

SPHEROIDAL CATALYST SUPPORT AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明揭示出一種球型觸媒支撐物、經支撐的觸媒及該觸媒之製備及使用於含金屬重油原料的加氫去金屬之方法。該觸媒支撐物包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，及具有其孔洞體積之多於 30%百分比呈具有直徑在 200 至 500 埃間的孔洞。從該支撐物製備的觸媒包括支撐在該二氧化鈦氧化鋁支撐物上的第 6、9 及 10 族金屬或金屬化合物。根據本發明之觸媒具有改良的催化活性及穩定性以在加氫處理方法期間從重質原料移除金屬。該觸媒亦在加氫處理方法期間提供增加的硫及 MCR 轉換。

Spheroidal catalyst support, supported catalyst, and method of preparing and using the catalyst for hydrodemetallation of metal- containing heavy oil feedstocks are disclosed. The catalyst supports comprise titania alumina having 5 wt% or less titania and have greater than 30% percent of their pore volume in pores having a diameter of between 200 and 500 Å. Catalysts prepared from the supports contain Group 6, 9 and 10 metals or metal compounds supported on the titania alumina supports. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved catalytic activity and stability to remove metals from heavy feedstocks during a hydrotreating process. The catalysts also provide increased sulfur and MCR conversion during a hydrotreating process.

發明摘要

B01J 21/04 (2006.01)

21/06 (2006.01)

35/08 (2006.01)

35/10 (2006.01)

37/08 (2006.01)

32/00 (2006.01)

※ 申請案號：102103288

※ 申請日：107.1.29

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

球形觸媒支撐物及其製備方法

C10G 45/04 (2006.01)

SPHEROIDAL CATALYST SUPPORT AND PREPARATION
METHOD THEREOF

【中文】

本發明揭示出一種球型觸媒支撐物、經支撐的觸媒及該觸媒之製備及使用於含金屬重油原料的加氫去金屬之方法。該觸媒支撐物包含具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，及具有其孔洞體積之多於 30% 百分比呈具有直徑在 200 至 500 埃間的孔洞。從該支撐物製備的觸媒包括支撐在該二氧化鈦氧化鋁支撐物上的第 6、9 及 10 族金屬或金屬化合物。根據本發明之觸媒具有改良的催化活性及穩定性以在加氫處理方法期間從重質原料移除金屬。該觸媒亦在加氫處理方法期間提供增加的硫及 MCR 轉換。

【英文】

Spheroidal catalyst support, supported catalyst, and method of preparing and using the catalyst for hydrodemetallation of metal-containing heavy oil feedstocks are disclosed. The catalyst supports comprise titania alumina having 5 wt% or less titania and have greater than 30% percent of their pore volume in pores having a diameter of between 200 and 500 Å. Catalysts prepared from the supports contain Group 6, 9 and 10 metals or metal compounds supported on the titania alumina supports. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved catalytic activity and stability to remove metals from heavy feedstocks during a hydrotreating process. The catalysts also provide increased sulfur and MCR conversion during a hydrotreating process.

【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

【發明名稱】(中文/英文)

球形觸媒支撐物及其製備方法

SPHEROIDAL CATALYST SUPPORT AND PREPARATION
METHOD THEREOF

【技術領域】

與相關申請案之相互參照

【0001】 本申請案係與隨函同時提出的臨時專利申請案美國序號(代理人檔案號碼 W9917-01)相關。

【0002】 本發明係關於一種含液體烴之進料流的催化性加氫處理。特別是，本發明係關於一種觸媒載體、使用該載體製備的觸媒組成物、該觸媒組成物的製備方法及使用前述提及的觸媒組成物減低烴重質原料之金屬含量的方法。

【先前技術】

發明背景

【0003】 在石油提煉工業中，經常有用的是藉由加氫處理來提高某些油及餾分，如重質油及殘油的品級。此加氫處理方法的實施例有加氫去金屬、加氫脫硫及加氫脫氮。在這些方法中，讓原料在提高的壓力及溫度下，於氫存在下與加氫轉化觸媒接觸。由於由生態規章所強加的嚴格需求，提煉工業已漸漸變成更集中在製造出具有最少污染物諸如硫、氮及重金屬含量之高品質較乾淨的燃料上。

【0004】 在加氫處理方法中所使用的觸媒通常包含來

自週期表第 6、9 及 10 族之催化活性金屬且典型支撐在氧化鋁上，其中該氧化鋁可與其它無機耐火性材料諸如二氧化矽、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯及其類似物結合。亦已使用二級促進劑或添加劑諸如鹵素、磷及硼來提高催化性質。爲了從加氫處理方法達成最大效應，需要對想要的加氫處理反應最佳化觸媒活性及選擇性。觸媒活性及選擇性係由諸如觸媒支撐物的本質及性質、催化劑、促進劑的活性及選擇性和所使用的製備及活化方法之因素來決定及影響。

【0005】 若該重質原料包含有機金屬化合物時，該加氫處理和下游觸媒的效率趨向於相當快速地衰退，特別是當該雜質係多於約 10 至 20 ppm 的諸如溶解的鎳及鈳之金屬時。這些金屬雜質可說成沈積在這些觸媒的表面上及在孔洞中而減低其效率。金屬雜質問題的一種解決方法曾經是改變該加氫處理觸媒的孔洞結構。但是，關於使用何種孔洞結構之決定無法預測且不容易獲得。在所屬技術領域當中，關於最理想的孔洞結構更不一致。已討論此不一致的一些專利包括美國專利案號 4,066,574、美國專利案號 4,113,661 及美國專利案號 4,341,625。

【0006】 在提煉工業中，具有低康拉遜殘碳 (Conradson carbon residue) 之經氫化處理的烴原料亦高度想要。殘碳係烴形成焦炭的傾向之度量。以重量百分比表示時，殘碳可以微殘碳 (MCR) 來測量。在經氫化處理的殘餘原料中之 MCR 含量係一重要參數，因爲該經氫

化處理的殘餘物通常作用為進入煉焦器或流體化觸媒裂解(FCC)單元之進料。減少在經氫化處理的殘餘物中之MCR含量可減少在煉焦器中所產生的低值焦炭之量及增加在該FCC單元中所產生的汽油量。

【0007】 為此目的，對發展出比目前使用的觸媒較不昂貴及/或在加氫處理方法期間更有效從烴進料流（特別是重質烴進料流）移除金屬之觸媒組成物存在有需求。對在加氫處理方法期間提供好的MCR轉換之經改良的加氫去金屬及/或加氫脫硫觸媒亦仍然有需求。

【發明內容】

發明概述

【0008】 本發明係以下列發現為基準：包含5重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁(以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為準)，其高溫鍛燒未預期地提供具有獨特的孔洞結構之球型觸媒支撐物，可從其製備出在加氫處理方法期間具有增加的催化活性及穩定性以移除金屬之經支撐的觸媒。有利的是，本發明之支撐物提供較低成本的經濟利益，因為由該支撐物所製備之觸媒組成物具有改良的催化性能同時可維持低催化活性金屬成分。

【0009】 在本發明的一種態樣中，提供一種具有可區別的孔洞結構之球型二氧化鈦氧化鋁支撐物。本發明之支撐物具有一滿足下列的孔洞尺寸分佈，如藉由汞滲透孔隙度測量法測量：總孔洞體積在範圍約0.7至約1.2立方公分/克內，其中多於40%的總孔洞體積具有孔洞呈直徑大於200埃，約30%或更多的總孔洞體積具有孔洞

在約 200 埃至約 500 埃的範圍內，及多於 10%的總孔洞體積具有孔洞直徑大於 1000 埃。

【0010】 本發明亦提供一種球型二氧化鈦氧化鋁支撐物，其包含至少 90 重量%具有氧化鋁 R 值約 0.4 至約 1.7 之二氧化鈦氧化鋁，該 R 值定義為在 $2\theta=32^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度間之比率。

【0011】 在本發明的另一種態樣中提供一種經改良的加氫處理觸媒，其用以在加氫處理方法期間減少在含金屬重質烴原料中的金屬含量。根據本發明，該觸媒係藉由在根據本發明之支撐物上浸滲第 6、9 及 10 族的催化活性金屬或前驅物金屬化合物，及選擇性磷化合物而製備。

【0012】 本發明亦提供一種經改良的加氫處理觸媒，其具有在加氫處理方法期間減低金屬含量同時減低重質烴的硫含量及 MCR 之能力。

【0013】 本發明的更另一種態樣提供一種在滴落塔 (dripping column) 中使用凝膠化油滴法製造出具有可區別的孔洞尺寸分佈之球型二氧化鈦氧化鋁支撐物的方法。

【0014】 本發明的另一種態樣提供一種製造包含球型二氧化鈦氧化鋁支撐物之球型觸媒組成物的方法，該支撐物包含至少 90 重量%之二氧化鈦氧化鋁，其具有 R 值約 0.4 至約 1.7 且包含 5 重量%或較少的二氧化鈦，其係以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。

【0015】 本發明進一步提供一種經改良的加氫處理方法，其使用本發明的球型支撐觸媒組成物及方法。

【0016】 下列更詳細地描述出本發明的這些及其它態樣及具體實例。

【實施方式】

發明之詳細說明

【0017】 本發明提供一種包含週期表第 6、9 及 10 族之催化活性金屬或金屬化合物及選擇性磷化合物的球型觸媒組成物，其係支撐在根據本發明之球型二氧化鈦氧化鋁支撐物上。在本發明的一個具體實例中，使用來製備本發明之觸媒的支撐材料通常包含一包括 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。在本發明的另一個具體實例中，該二氧化鈦氧化鋁包含約 2.5 至約 4 重量%的二氧化鈦，其係以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。在本發明的更另一個具體實例中，該二氧化鈦氧化鋁包含約 0.3 至約 1 重量%的二氧化鈦。

【0018】 在本發明的較佳具體實例中，使用來製備本發明之支撐物的二氧化鈦氧化鋁包含至少 90 重量%具有 γ -氧化鋁及 δ -及/或 θ -氧化鋁之混合物的氧化鋁，如此該二氧化鈦氧化鋁組成物係由在範圍約 0.4 至約 1.7 內的氧化鋁 R 值反映，較佳約 0.6 至約 1.4。如於本文中所使用，用語“R 值”係使用來指示出在 $2\theta=32^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處的 X 射線繞射波峰之積分強度間的比率。R 值係藉由如揭示及描述在美國專利

5,888,380 中的方法測量，其全部內容於此以參考方式併入本文。

【0019】 R 值可由下式表示：

$$R = \frac{[I(2\theta) = 32^\circ]}{[I(2\theta) = 46^\circ]}$$

其中 $[I(2\theta) = 32^\circ]$ 及 $[I(2\theta) = 46^\circ]$ 各別象徵在 X 射線繞射光譜的 2θ 角度於 32° 及 46° 處之波峰的積分強度。在本專利說明書中，使用 PANalytical X'Pert X 射線繞射儀。使用下列測量條件及裝置：CuK α - 射線容器，容器電壓 50 千伏，容器電流 30 毫安，雙軸垂直測角器，掃描速率 $0.867^\circ/\text{分鐘}$ ，發射隙縫寬度 1° ，散射隙縫寬度 1° ，接收隙縫寬度 0.3 毫米， 2θ 角度 $4^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ 。顯示出在 $2\theta = 46^\circ$ 處的波峰係由於 γ - 氧化鋁，同時顯示出在 $2\theta = 32^\circ$ 處的波峰係由於 δ - 及 / 或 θ - 氧化鋁。在此等角度處，後二種氧化鋁型式無法藉由 X 射線繞射彼此辨別。在 $2\theta = 46^\circ$ 及 $2\theta = 32^\circ$ 處的二個波峰不重疊，因此可容易地積分來計算積分強度。在計算該積分強度時，不考慮到背景強度，如由熟知技藝之人士所熟知。

【0020】 在此方面上，要注意的是，該 R 值應該在上面無催化活性金屬存在的支撐物上測量。

【0021】 根據本發明的球型二氧化鈦氧化鋁支撐物通常包含至少 90 重量%如於此描述之二氧化鈦氧化鋁。較佳的是，該支撐材料包含至少 95 重量%的二氧化鈦氧化鋁，最佳為多於 99 重量%，該重量百分比係以該支撐物之總重量百分比為基準。因此，該支撐材料可“基本上由”

如於此描述之二氧化鈦氧化鋁“組成”。如於本文中所使用，關於該支撐材料之組成物的措辭“基本上由...組成(consist essentially of)”於本文中使用來指示出該支撐材料可包含二氧化鈦氧化鋁及其它組分，其限制條件為此其它組分不物質上影響最後加氫轉化觸媒組成物的催化性質或對其發生作用。

【0022】 本發明之球型二氧化鈦氧化鋁支撐物擁有特定的表面積、孔洞體積及孔洞體積分佈性質。除非其它方面於文中有具體指出，否則該二氧化鈦氧化鋁支撐物如於本文中所定義之孔洞體積及孔洞尺寸分佈性質係藉由汞滲透孔隙度測量法測量。該氧化鋁支撐材料的孔洞體積及孔洞尺寸分佈之汞測量係使用能在大氣壓至約 4,000 巴的壓力範圍、接觸角 $\theta = 140^\circ$ 與汞表面張力 0.47 牛頓/公尺，在室溫下之任何合適的汞孔隙計進行。

【0023】 如於本文中所定義的表面積係藉由 BET 表面積分析來測量。測量表面積的 BET 方法已經由布魯諾爾(Brunauer)、厄米特(Emmett)及特勒(Teller)詳細描述在 J. Am. Chem. Soc. 60(1938)309-319 中，其以參考之方式併入本文。

【0024】 該二氧化鈦氧化鋁支撐物的表面積範圍係約 80 平方公尺/克至約 150 平方公尺/克。在本發明的較佳具體實例中，該二氧化鈦支撐物之表面積範圍係約 90 平方公尺/克至約 130 平方公尺/克。

【0025】 通常來說，本發明之支撐物具有總孔洞體積在範圍約 0.6 立方公分/克至約 1.2 立方公分/克。在本發

明的較佳具體實例中，該支撐物的總孔洞體積範圍係約 0.8 至約 1.1 立方公分/克。

【0026】 本發明之支撐物具有一可區別的孔洞體積分佈，如此通常多於 40% 的總孔洞體積具有呈直徑大於 200 埃之孔洞，約 30% 或較多的總孔洞體積具有呈直徑在約 200 埃至約 500 埃的範圍內之孔洞，及多於 10% 的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃之孔洞。

【0027】 在本發明的一個具體實例中，該支撐物之總孔洞體積的約 50% 至約 90% 具有呈直徑大於 200 埃之孔洞。

【0028】 在本發明的另一個具體實例中，該支撐物之總孔洞體積的約 30% 至約 80% 具有直徑範圍約 200 埃至約 500 埃之孔洞。

【0029】 在本發明的更另一個具體實例中，多於約 15% 的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃之孔洞。

【0030】 本發明之球型二氧化鈦氧化鋁支撐物具有一般的球形或扁圓形及可呈丸粒、壓出物及其類似形式。本發明之支撐物可藉由在觸媒技藝中對製造球型支撐物有用的任何習知方法製備，但是其限制條件為該最後支撐物具有想要的孔洞結構。通常來說，本發明之支撐物係藉由下列方法製備，包括在特定及控制的反應溫度、時間及 pH 條件下共析出包含 5 重量% 或較少的二氧化鈦之二氧化鈦氧化鋁。在本發明的較佳具體實例中，該二氧化鈦氧化鋁球型支撐物係藉由如在美國專利 4,270,779 中所揭示及描述的外部凝膠化油滴方法製

備，該參考資料其全文以參考方式併入本文。在二氧化鈦-氧化鋁共析出方法中，讓足夠量的水性硫酸鋁及硫酸鈦混合物與鋁酸鈉於溫度約 50°C 至約 80°C 下同步地加入至水後跟 (water heel)，以析出具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之二氧化鈦-氧化鋁。在析出步驟期間，將該料漿的 pH 維持在約 7.2 至約 9.0 及溫度維持在約 50°C 至約 80°C。在該析出步驟結束時，將該料漿之 pH 調整至約 8.6 至約 9.3 以便能夠最大移除殘餘雜質，例如蘇打及硫酸鹽。之後，過濾該共析出的二氧化鈦氧化鋁，以水清洗及乾燥，以提供具有水分含量約 22 重量%至約 40 重量%的二氧化鈦氧化鋁，較佳約 25 重量%至約 32 重量%，其係藉由水分分析器在 955°C 下測量。

【0031】 之後，該經乾燥的二氧化鈦氧化鋁藉由與合適的膠溶化劑混合而膠溶化，以形成包含約 20%至約 35%的固體之水性酸性二氧化鈦氧化鋁料漿，較佳約 22%至約 30%。之後，讓該料漿小滴通過空氣進入合適的滴落塔中以形成球型顆粒，其中該滴落塔包括一不能與水相混合的液體之上主體，例如煤油、甲苯、重質石油腦、輕汽油、石蠟油及其類似物、及無水氨；及一水性鹼性凝結劑的下主體，例如氫氧化銨溶液。該二氧化鈦氧化鋁球體經乾燥至總水分含量約 20 重量%至 35 重量%，之後，在約 960°C 至 1100°C 的高溫範圍，較佳約 980°C 至約 1060°C 下鍛燒約 1 小時至約 3 小時，以獲得具有想要的孔洞結構之最後二氧化鈦氧化鋁球型支撐物。

【0032】 在滴落塔中形成小滴前，選擇性將該二氧化

鈦氧化鋁料漿老化，伴隨著攪動。攪動及老化該料漿輔助形成一具有允許可從該球體形成適合的小滴形式之黏度的均勻材料。對小滴形成來說，約 300 至約 2000 cps 的料漿黏度係合適，較佳為約 600 至約 1500 cps。該料漿之攪動可藉由多種方法達成，範圍從手攪拌至機械高剪切混合。在攪動後，老化該料漿幾分鐘至許多天。較佳為老化該料漿約 1 小時至約 3 小時。

【0033】 該塔的長度可廣泛地變化及高度範圍通常將係約 10 至約 30 呎。該有機相通常可包含該塔長度之約 30%至約 60%及剩餘者係凝結相。如將由熟知技藝人士了解，該滴落塔的截面積將依所使用的小滴噴嘴之數目而變化。典型來說，該塔的截面積範圍係約 50 平方英吋至約 500 平方英吋。

【0034】 對製備本發明之支撐物有用的合適膠溶化劑包括但不限於硝酸、醋酸、鹽酸及其它強一元酸。在本發明的較佳具體實例中，該膠溶化劑係硝酸與醋酸之混合物。

【0035】 根據本發明的球型支撐物可具有多種尺寸。通常來說，該支撐物具有平均顆粒尺寸範圍約 0.5 毫米至約 15 毫米。在本發明的較佳具體實例中，該球型支撐物具有直徑範圍約 1 至約 10 毫米。在更佳的具體實例中，該直徑範圍係 2 至約 5 毫米。如將由熟知觸媒技藝之人士了解，從該支撐物製造的觸媒顆粒將具有與該支撐物類似的尺寸及形狀。

【0036】 根據本發明的觸媒係藉由讓本發明之二氧化

鈦氧化鋁支撐物與至少一種催化活性金屬或前驅物化合物之水溶液接觸以在該支撐物上均勻地分佈想要的金屬而製備。較佳的是，該金屬遍及該支撐物的孔洞均勻地分佈。在本發明的一個具體實例中，該觸媒係藉由以想要的催化活性金屬或前驅物金屬化合物之水溶液浸滲該觸媒支撐物至初始濕度(incipient wetness)而製備。

【0037】 可用以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於由週期表第 6 族、週期表第 9 族、週期表第 10 族及其組合所組成之群的金屬或金屬化合物。較佳的第 6 族金屬包括但不限於鉬及鎢。較佳的第 9 及 10 族金屬包括但不限於鈷及鎳。

【0038】 有用以製備本發明之觸媒組成物的第 6 族金屬及/或金屬化合物之濃度典型為一足以在總觸媒組成物中提供約 1 重量%至約 10 重量%之想要的第 6 族金屬之量，較佳約 2 重量%至約 5 重量%。可用以製備本發明的觸媒組成物之第 9 族金屬及/或金屬化合物的濃度典型為一足以在該總觸媒組成物中提供約 0 重量%至約 5 重量%之想要的第 9 族金屬之量，較佳約 0.5 重量%至約 2 重量%。可用以製備本發明之觸媒組成物的第 10 族金屬及/或金屬化合物之濃度典型為一足以在該總觸媒組成物中提供約 0 重量%至約 5 重量%之想要的第 10 族金屬之量，較佳為約 0.5 重量%至約 2 重量%。

【0039】 在本發明的較佳具體實例中，該催化劑係鎳與鉬之組合。在本發明的更佳具體實例中，所產生的觸

媒包含 Mo 濃度在範圍約 2 重量%至約 4 重量%及 Ni 濃度在範圍約 0.5 重量%至約 2 重量%，該百分比係以該總觸媒組成物為基準。

【0040】 合適的第 9 及 10 族金屬之金屬化合物包括但不限於金屬鹽，諸如硝酸鹽、醋酸鹽及其類似物。合適的第 6 族金屬之金屬化合物包括但不限於鉬酸鉍、鉬酸、三氧化鉬及其類似物。

【0041】 考慮到使用在本發明中的催化活性金屬，以金屬的氧化物及/或硫化物形式使用為較佳。在本發明的更佳具體實例中，該催化活性金屬係以氧化物形式使用。

【0042】 本發明之觸媒組成物亦可包含磷組分。於此情況中，除了想要的催化活性金屬或金屬化合物外，該浸滲溶液亦可包括磷化合物，諸如例如磷酸、磷酸鹽及其類似物。合適於使用在本發明之觸媒中的磷濃度範圍係約 0 至約 2 重量%，其係以該觸媒組成物之總重量為基準。

【0043】 在以想要的催化劑處理後，該觸媒選擇性在溫度範圍約 100°C 至 200°C 下乾燥約 10 分鐘至約 2 小時，之後，所產生的觸媒在溫度範圍約 300°C 至約 600°C 下鍛燒約 1 小時至約 3 小時，以將至少部分，較佳為全部的金屬組分或前驅物轉換成氧化物形式。

【0044】 如將由熟知此技藝者明瞭，使用來讓該催化活性金屬被支撐在該支撐物上之浸滲方法有廣泛的變化範圍。可施加複數個浸滲步驟或該浸滲溶液可包含一種以上欲沉積的金屬組分或前驅物，或其部分。除了浸滲

技術，亦可使用浸泡方法、噴灑方法及其類似方法。在多重浸漬、浸泡及其類似方法的情況中，可進行乾燥及/或鍛燒作為在中間的步驟。

【0045】 本發明之觸媒對含金屬之重質烴原料在加氫處理方法期間的加氫去金屬化具有增加的催化活性及穩定性。在本發明中所用的重質烴原料可從任何合適的烴來源獲得，包括例如，石油原油及焦油砂烴，諸如，從焦油砂萃取的重質油。該重質烴原料可係石油原油或焦油砂烴之真空殘油或大氣殘油組分。該重質烴原料亦可包括輕及重質製氣油；和與製氣油(gas oil)(特別是真空製氣油)摻合之石油原油 R 及大氣殘油及真空殘油；原油、頁岩油及焦油砂油。

【0046】 該重質烴原料通常將包括來自原油或焦油砂烴材料或其它重質烴來源之烴混合物。該重質烴混合物的一部分，較佳為主要部分具有沸騰溫度超過約 343°C (650 °F)。因此，如藉由 ASTM 測試程序 D-1160 測量，該重質烴原料定義為具有一沸騰範圍，使得至少約 20 重量%的重質烴原料在溫度超過 524°C (975 °F) 下沸騰。較佳的重質烴原料具有一沸騰範圍，使得至少 30 重量%在溫度超過 524°C (975 °F) 下沸騰，及最佳為，至少 40 重量%的重質烴原料在溫度超過 524°C (975 °F) 下沸騰。

【0047】 該重質烴原料的 API 比重範圍可係約 3 至約 20，但是，更特別是，該 API 比重在範圍 4 至 15，及更特別為 4 至 11。

【0048】 該重質烴原料可具有超過 5 重量百分比的康拉遜殘碳含量，如藉由 ASTM 測試方法 D-189 測量，及更特別是，該康拉遜殘碳含量在範圍 8 重量百分比至 30 重量百分比。

【0049】 如較早提到，包含在該重質烴原料中的金屬可包括鎳或鈳或二者。在重質烴原料中的鎳濃度可超過 10 個每百萬重量份(parts per million by weight, ppmw)或其可超過 30 ppmw。更特別是，在該重質烴原料中的鎳濃度範圍可在 40 ppmw 至 500 ppmw。在該重質烴原料中的鈳濃度可超過 50 ppmw 或其可超過 100 ppmw。更特別是，在該重質烴原料中的鈳濃度可在範圍 150 ppmw 至 1500 ppmw。

【0050】 本發明之觸媒亦有用地在包含硫及金屬二者的烴原料之加氫處理方法期間同步增加該加氫脫硫及加氫去金屬化活性。該進料的硫含量通常多於 0.1 重量%及時常將多於 1 重量%。

【0051】 再者，根據本發明之觸媒提供在加氫處理方法期間增加微殘碳(micro carbon residue, MCR)轉換，如與先前從氧化鋁或氧化鋁二氧化鈦支撐物製備的去金屬化及/或脫硫觸媒比較，其中該支撐物在低溫(即，低於 960°C)下鍛燒。因此，所獲得之經氫化處理的烴餾分具有減低的 MCR 含量，如與該起始重質烴原料的 MCR 含量比較。

【0052】 使用本發明之觸媒組成物的加氫處理方法可在加氫處理方法條件下，於一達成該觸媒組成物與該含

金屬的原料及含自由態氫的氣體之密切接觸的裝置中進行，以製造一具有減低的金屬例如鎳及鈳、及選擇性硫之程度之含烴產物。根據本發明，該加氫處理方法使用線上觸媒置換(Onstream Catalyst Replacement)(OCR)技術進行較佳。在本發明中有用的典型加氫處理製程條件包括但不限於反應溫度範圍約 300°至約 450℃，氫壓力約 25 至約 200 巴，H₂:油比率範圍約 150 至約 1500 Nl/l，及空間速度(小時⁻¹)約 0.1 至約 5。在本發明的一個具體實例中，該用於含金屬的烴原料之脫硫化方法的操作條件包括反應區域溫度約 370℃至約 400℃，壓力約 100 至約 200 巴，及氫進料速率在油進料之約 200 至約 500 Nl/l 間。

【0053】 爲了進一步闡明本發明及其優點，提供下列特定實施例。提供該等實施例作爲本發明的特定闡明。但是，應該要了解的是，本發明不限於在實施例中提出的具體細節。

【0054】 在實施例和專利說明書的剩餘部分中指出的固體組成或濃度之全部份及百分比皆以重量計，除非其它方面有具體指定。但是，在實施例和專利說明書的剩餘部分中指出所有氣體組成的部份及百分比係莫耳濃度或以體積計，除非其它方面有具體指定。

【0055】 再者，在專利說明書或申請專利範圍中所敘述的任何數字範圍，諸如其表示出特別的一組性質、測量單元、條件、物理狀態或百分比，係意旨在此以參考方式照字面地明確地併入本文，或者另外以落在此範圍

內的任何數字，包括在如此敘述的任何範圍內之任何次小組數字而併入。

實施例

【0056】 製備五種觸媒 (A、B、C、D 及 E) 及評估其性能。R 值係如於上文描述般測量。

實施例 1

【0057】 氧化鋁藉由徑流水性硫酸鋁及鋁酸鈉流共析出，接著過濾/洗滌及乾燥步驟來製備。該經乾燥的粉末包括 100% 重量 % 之 Al_2O_3 (以乾燥為基礎)。該粉末包含 32% 的水。

【0058】 該氧化鋁粉末藉由混合硝酸/醋酸及水來膠溶化，以形成一包含 25% 固體的料漿。該料漿在滴落塔上形成球形物。讓該潮溼球形物在 120°C 下乾燥及在 1080°C 下於隔焰甕中鍛燒 1 小時，以提供具有 R 值 0.47 之經鍛燒的球形物。

【0059】 該經鍛燒的球形物藉由初濕技術 (incipient wetness technique) 浸滲 Mo-Ni-P 水性浸滲溶液，然後乾燥及在 510°C 下鍛燒，以分解該 Mo-Ni-P 浸滲溶液化合物。所完成的觸媒為觸媒 A，其具有 3 重量 % Mo、1 重量 % Ni 的標稱活性金屬含量、1 重量 % P。該觸媒性質如下列表 1 中鑑別。

實施例 2

【0060】 以 9:1 之比率混合硫酸鋁 (7% Al_2O_3) 與硫酸鈦 (9% TiO_2) 的水性流，以形成硫酸鋁-鈦混合物。將水 (165 加侖) 加入至打鑄槽 (strike tank) 並加熱至 57°C ，及

在該方法的其餘部分中將該打鑄槽的內容物維持在此溫度。在析出方法前，將五加侖硫酸鋁-鈦混合物加入至打鑄槽。在此之後，將硫酸鋁及硫酸鈦混合物與鋁酸鈉伴隨著加入至打鑄槽。以固定流加入硫酸鋁與硫酸鈉混合物，及改變該鋁酸鈉流速以將打鑄槽 pH 固定維持在 8.4。在硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉開始同步流動後 50 分鐘，終止該硫酸鋁-鈦混合物流。在此時，析出的二氧化鈦-氧化鋁固體濃度約 6 重量%。將鋁酸鈉流減低至每分鐘 0.7 加侖及當打鑄槽獲得 pH 9.2 時關閉。然後，過濾析出的二氧化鈦氧化鋁混合物及在過濾器傳送帶上清洗以移除殘餘硫酸鈉。然後，噴灑乾燥所產生的濾餅。然後，使用經乾燥的二氧化鈦氧化鋁粉末來製造觸媒支撐物。

【0061】 該經乾燥的二氧化鈦氧化鋁粉末包含 3.5 重量%的 TiO_2 (以乾燥為基礎) 及剩餘部分 (以乾燥為基礎) 係氧化鋁 (Al_2O_3)。該粉末包含 26% 水。該二氧化鈦-氧化鋁粉末藉由混合硝酸/醋酸及水來膠溶化，以形成包含 24% 固體的料漿。該料漿在滴落塔上形成球形物。讓該潮溼球形物在 120°C 下乾燥及在隔焰甕中於溫度 1010°C 下鍛燒 1 小時以形成具有 R 值 0.69 的球形物。

【0062】 該經鍛燒的球形物藉由初濕技術浸滲 Mo-Ni-P 水性浸滲溶液，然後乾燥及在 510°C 下鍛燒以分解該 Mo-Ni-P 浸滲溶液化合物。所完成的觸媒為觸媒 B，其具有 3 重量% Mo、1 重量% Ni 的標稱活性金屬含量及 1 重量% P。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

實施例 3

【0063】 以 9 : 1 之比率混合硫酸鋁 ($7\% \text{Al}_2\text{O}_3$) 與硫酸鈦 ($9\% \text{TiO}_2$) 的水性流以形成一硫酸鋁-鈦混合物。將自來水 (210 加侖) 加入至打鑄槽及加熱至 68°C ，及在該方法的其餘部分中將打鑄槽的內容物維持在此溫度下。然後，將硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉流伴隨著加入至打鑄槽。改變鋁酸鈉流速以將打鑄槽的 pH 固定維持在 7.6。在硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉開始同步流動後 22 分鐘，停止硫酸鋁-鈦混物流。當該打鑄槽獲得 pH 9.2 時，關閉鋁酸鈉流。然後，過濾該析出的二氧化鈦氧化鋁混合物及在過濾器傳送帶上清洗以移除殘餘鈉及硫酸鹽。然後，噴灑乾燥所產生的濾餅。然後，使用經乾燥的二氧化鈦氧化鋁粉末來製造觸媒支撐物。

【0064】 該經乾燥的粉末包括 3.5 重量 % 的 TiO_2 (以乾燥為基礎) 及剩餘部分 (以乾燥為基礎) 係氧化鋁 (Al_2O_3)。該粉末包含 26% 水。該二氧化鈦氧化鋁粉末藉由混合硝酸/醋酸及水膠溶化以形成一包含 30% 固體的料漿。該料漿在滴落塔上形成球形物。該潮溼球形物在 120°C 下乾燥及在隔焰甕中於溫度 1050°C 下鍛燒 1 小時以形成具有 R 值 0.76 的球形物。

【0065】 該經鍛燒的球形物藉由初濕技術浸滲 Mo-Ni-P 水性浸滲溶液，然後乾燥及在 510°C 下鍛燒以分解該 Mo-Ni-P 浸滲溶液化合物。所完成的觸媒為觸媒 C，其具有 3 重量 % Mo、1 重量 % Ni 的標稱活性金屬含量及 1 重量 % P。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

實施例 4

【0066】 以 9 : 1 之比率混合硫酸鋁 (7 重量 % Al_2O_3) 及硫酸鈦 (9 重量 % TiO_2) 的水性流，以形成硫酸鋁-鈦混合物。將自來水 (270 加侖) 加入至打鑄槽及加熱至 66°C ，及在該方法的其餘部分中將打鑄槽之內容物維持在此溫度下。將四加侖硫酸鋁-鈦混合物加入至打鑄槽。然後，著將硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉流伴隨著加入至打鑄槽。改變鋁酸鈉流速以將打鑄槽的 pH 固定維持在 7.6。在硫酸鋁-鈦混合物及鋁酸鈉開始同步流動後 22 分鐘，終止硫酸鋁-鈦混合物流動。當打鑄槽獲得 pH 9.2 時，關閉鋁酸鈉流。然後，過濾析出的二氧化鈦氧化鋁混合物及在過濾器傳送帶上清洗以移除殘餘鈉及硫酸鹽。然後，噴灑乾燥所產生的濾餅。然後，使用乾燥的二氧化鈦氧化鋁粉末來製造觸媒支撐物。

【0067】 該經乾燥的粉末包含 3.5 重量 % TiO_2 (以乾燥為基礎) 及剩餘部分 (以乾燥為基礎) 係氧化鋁 (Al_2O_3)。該粉末包含 26% 水。該二氧化鈦氧化鋁粉末藉由混合硝酸/醋酸及水膠溶化以形成一包含 23% 固體的料漿。該料漿在滴落塔上形成球形物。該潮溼球形物在 120°C 下乾燥及在隔焰甌中於溫度 1057°C 下鍛燒 1 小時，以形成具有 R 值 0.91 的球形物。

【0068】 該經鍛燒的球形物以 Mo-Ni-P 水性浸滲溶液化合物浸滲。所完成的觸媒為觸媒 D，其具有 3 重量 % Mo、1 重量 % Ni 的標稱活性金屬含量及 1 重量 % P。該觸媒性質如在下列表 1 中鑑別。

表 1-觸媒 A-D 的觸媒性質

	觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C	觸媒 D
二氧化鈦含量，重量 %	0	3.5	3.5	3.5
SA，平方公尺/克	96	103	94	102
PV，立方公分/克	0.79	0.90	0.83	0.96
PSD，體積 %				
<100 埃	0.6	0.0	0.0	0.0
100-200 埃	27.6	15.0	18.9	16.7
200-500 埃	32.5	48.9	39.5	36.7
>500 埃	39.6	36.3	41.4	46.6
>1,000 埃	35.7	30.4	35.9	40.4

實施例 5

【0069】 二氧化鈦氧化鋁球係如在上述實施例 4 中所描述般製備，除了該經乾燥的球在溫度 600℃ 下鍛燒以獲得具有較小孔洞直徑之中孔洞結構外。該經鍛燒的球之 R 值係 0.15。該觸媒 E 的孔洞結構類似於低溫鍛燒的脫硫觸媒之孔洞結構。觸媒 E 的性質顯示在下列表 2 中。

表 2：觸媒 E 的性質

	觸媒 E
SA, 平方公尺/克	231
PV, 立方公分/克	0.71
PSD, 體積 %	
<50 埃	7.5
50-100 埃	68.3
100-200 埃	11.8
200-500 埃	6.8
>500 埃	5.5

實施例 6

【0070】 以在此之後所描述之方式評估觸媒 A、B、C、D 及 E 在加氫處理方法中的性能。將該觸媒丸粒負載在塞流式反應器(plug-flow reactor)中。該進料由大氣殘油及氫組成。該殘油具有 362 ppm V 及 71 ppm Ni 的金屬含量及 4.6 重量 % 的硫含量。將該反應器溫度維持在 395-375°C 間之不同程度處，及平均每小時空間速度為 0.8 升/(升·小時)。金屬及硫轉換的比較性結果提供在下列表 3 中。提供在三個不同連續開工期限值(210、402 及 738 小時)及相應反應器溫度處的結果。

表 3：觸媒測試結果

	釩轉換，%			鎳轉換，%			硫轉換，%			MCR 轉換，%		
	在 210 小時， 395°C	在 402 小時， 390°C	在 737 小時， 385°C	在 210 小時， 395°C	在 402 小時， 390°C	在 737 小時， 385°C	在 210 小時， 395°C	在 402 小時， 390°C	在 737 小時， 385°C	在 210 小時， 395°C	在 402 小時， 390°C	在 737 小時， 385°C
觸媒 A	68.5	60.4	51.2	52.4	46.3	39.2	45.2	40.8	40.1	27.8	25.5	23.8
觸媒 B	71.2	63.2	53.1	55.8	49.4	41.0	58.8	52.3	41.1	35.9	32.0	26.2
觸媒 C	72.8	67.9	54.8	54.8	49.9	38.7	51.8	47.2	35.8	32.5	30.8	24.3
觸媒 D	74.6	67.5	58.8	57.9	52.2	45.8	48.7	43.0	37.1	33.6	30.5	26.8
觸媒 E	66.3	55.8	41.0	48.4	40.3	28.7	46.2	45.3	31.5	29.4	28.3	20.6

【0071】 如顯示在上述表 3 中，以二氧化鈦促進及具有根據本發明的孔洞結構之觸媒 B、C 及 D 對金屬、硫及 MCR 轉換顯示出提高的性能，當與觸媒 A(僅有氧化鋁)的性能比較時。雖然觸媒 E 具有可與觸媒 A 比較的起始性能，觸媒 E 對金屬、硫及 MCR 轉換的性能未預期地隨著時間衰退，此證明缺乏穩定性。

【0072】 可在所描述的揭示內容及所附加的申請專利範圍之範圍內製得本發明的合理變化、改質及改製，而其並未超出本發明之範圍。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種用以製備球形支撐材料的方法，其中該支撐材料係用來支撐合適於在加氫處理條件下對含金屬之重質烴餾分加氫去金屬之催化活性金屬，該方法包括：
 - (a) 形成一包含 5 重量%或較少的二氧化鈦之共析出的二氧化鈦氧化鋁，其係以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準；
 - (b) 膠溶化該二氧化鈦氧化鋁，以形成一包含約 20%至約 35%固體且具有足以形成小滴的黏度之水性料漿；
 - (c) 在滴落塔中滴下該料漿以形成球形顆粒；
 - (d) 在溫度範圍約 960°C 至 1100°C 下鍛燒該球形顆粒以獲得一球形二氧化鈦氧化鋁支撐物，其具有在範圍約 0.7 至約 1.2 立方公分/克之總孔洞體積，及下列之孔洞體積分佈：多於 40%的總孔洞體積具有直徑大於 200 埃之孔洞，30%或更多的總孔洞體積具有在約 200 埃至約 500 埃的範圍內之孔洞，及多於 10%的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃之孔洞。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二氧化鈦氧化鋁支撐物包含至少 90 重量%具有 R 值約 0.4 至約 1.7 的氧化鋁，其中該 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度之比率。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該步驟(a)的共析出二氧化鈦氧化鋁係藉由共析出硫酸鋁、鋁酸鈉及一

- 定量的硫酸氧鈦之水溶液所形成，其中該硫酸氧鈦量係足以在共析出二氧化鈦氧化鋁中提供 5 重量%或較少的二氧化鈦。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該球形顆粒係在溫度範圍約 980°C 至 1060°C 下鍛燒約 1 小時至約 3 小時。
 - 5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該步驟(a)的共析出二氧化鈦氧化鋁具有二氧化鈦量少於 5 重量%，其係以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。
 - 6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該步驟(a)的含二氧化鈦氧化鋁粉末具有二氧化鈦量約 2.5 至約 4.0 重量%之二氧化鈦，其係以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。
 - 7.一種球形觸媒支撐物，其包含一具有 5 重量%或較少的二氧化鈦之共析出二氧化鈦氧化鋁，其係以該總二氧化鈦氧化鋁為基準，該支撐物具有在範圍約 0.7 至約 1.2 立方公分/克之總孔洞體積，及下列之孔洞體積分佈：多於 40%的總孔洞體積具有呈直徑大於 200 埃之孔洞，約 30%或較多的總孔洞體積具有在約 200 埃至約 500 埃的範圍內之孔洞，及多於 10%的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃之孔洞。
 - 8.如申請專利範圍第 7 項之支撐物，其中該二氧化鈦係以少於 5 重量%的量存在於該共析出二氧化鈦氧化鋁中，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。
 - 9.如申請專利範圍第 8 項之支撐物，其中該二氧化鈦係

以約 2.5 至約 4.0 重量 % 的二氧化鈦之量範圍存在於該共析出二氧化鈦氧化鋁中，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。

10. 如申請專利範圍第 7 項之支撐物，其中該支撐物包含至少 90 重量 % 具有氧化鋁 R 值約 0.4 至約 1.7 的二氧化鈦氧化鋁，其中該 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度之比率。
11. 如申請專利範圍第 7 或 10 項之支撐物，其中約 50% 至約 90% 的總孔洞體積係呈具有直徑大於 200 埃的孔洞。
12. 如申請專利範圍第 7 或 10 項之支撐物，其中約 30% 至約 80% 的總孔洞體積係呈具有直徑約 200 至約 500 埃的孔洞。
13. 如申請專利範圍第 7 或 10 項之支撐物，其中多於 15% 之該支撐物的總孔洞體積具有呈直徑大於 1000 埃之孔洞。
14. 如申請專利範圍第 7 或 10 項之支撐物，其中該支撐物已經在溫度約 960°C 至約 1100°C 下鍛燒。
15. 一種用於重質烴之加氫去金屬之觸媒，其包含：
 - (a) 一球形支撐物，其包含具有 5 重量 % 或較少的二氧化鈦之共析出的二氧化鈦氧化鋁，以該二氧化鈦氧化鋁的總重量為基準；及
 - (b) 至少一種催化劑，其包含一選自於由週期表第 6 族金屬、週期表第 9 族金屬、第 10 族週期表金屬、

磷及其組合所組成之群，及選擇性的磷；

其中該支撐物具有總孔洞體積在每克約 0.7 至約 1.2 立方公分的範圍，且多於 40%的總孔洞體積具有直徑大於 200 埃之孔洞，30%或更多的總孔洞體積具有在約 200 埃至約 500 埃的範圍內之孔洞，及多於 10%的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃之孔洞。

- 16.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中該支撐物包含具有至少 90 重量%氧化鋁之二氧化鈦氧化鋁，該氧化鋁的 R 值約 0.4 至約 1.7，其中該 R 值為在 $2\theta=32^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度與在 $2\theta=46^\circ$ 處之 X 射線繞射波峰的積分強度之比率。
- 17.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中該至少一種催化劑係選自於由鈷、鎳、鉬、及其組合所組成之群。
- 18.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中約 50%至約 90%之該支撐物的總孔洞體積係呈具有直徑大於 200 埃的孔洞。
- 19.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中約 30%至約 80%之該支撐物的總孔洞體積係具有直徑約 200 至約 500 埃的孔洞。
- 20.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中多於 15%之該支撐物的總孔洞體積具有直徑大於 1000 埃的孔洞。
- 21.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中該觸媒具有一表面積範圍約 70 平方公尺/克至約 130 平方公尺/克。
- 22.一種用以製備具有高活性及穩定性的觸媒之方法，其中該觸媒用於含金屬重質烴餾分在加氫處理方法中的

加氫去金屬，該方法包括以包含至少一種催化劑或前驅物的水溶液浸滲一多孔球形支撐物，其中該催化劑或前驅物包含至少一種選自於由週期表第 6 族金屬、週期表第 9 族金屬、週期表第 10 族金屬、及其組合所組成之群及選擇性的磷，該催化劑或前驅物可熱分解成金屬氧化物；之後，乾燥及鍛燒所產生之經浸滲的支撐物以提供經支撐的觸媒，該支撐物已藉由如申請專利範圍第 1 項之方法製備。

23. 一種用於重質烴餾分之加氫處理的方法，其中該重質烴餾分含有金屬、硫及微殘碳至少其中之一，該方法用於移除該金屬、硫及微殘碳至少其中之一或減少其含量，該方法包括在加氫處理製程條件下讓該重質烴餾分與如申請專利範圍第 15 項之觸媒接觸。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該重質烴餾分在反應溫度範圍約 300° 至約 450°C ，氫壓力約 25 至約 200 巴， H_2 ：油比率範圍約 150 至約 1500 Nl/l ，及空間速度約 0.1 至 5 小時^{-1} 下與該觸媒接觸。

25. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該重質烴餾分包含一選自於由鎳、釩及其組合所組成之群的金屬。

26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該重質烴餾分更包含硫，及該硫含量之減低係與金屬之減低同步。

27. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該重質烴餾分更包括一微殘碳(MCR)含量，及該重質烴餾分的 MCR 含量之減低係與金屬之減低同步。

28. 一種減低重質烴進料的微殘碳(MCR)含量之方法，包

括在加氫處理製程條件下讓具有一 MCR 含量的重質烴進料與如申請專利範圍第 15 項之觸媒接觸，及提供一具有減低的 MCR 含量之經氫化處理的烴餾分，如與該重質烴進料的 MCR 含量比較。

29.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該重質烴進料係在反應溫度範圍約 300° 至約 450°C ，氫壓力約 25 至約 200 巴， H_2 ：油比率範圍約 150 至約 1500 Nl/l，及空間速度約 0.1 至 5 小時^{-1} 下與該觸媒接觸。

30.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該重質烴進料更包含一選自於由鎳、釩及其組合所組成之群的金屬，及其中該經氫化處理的烴餾分與該重質烴進料比較下具有減低的金屬含量。

31.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中該重質烴進料更包含硫，及其中該經氫化處理的烴餾分與該重質烴進料比較下具有減低的硫含量。

32.如申請專利範圍第 28 項之觸媒，其中該支撐物的孔洞體積及孔洞尺寸分佈性質係藉由汞滲透孔隙度測量法，使用汞孔隙計，在壓力範圍約大氣壓至約 4,000 巴，接觸角 $=140^{\circ}$ 及汞表面張力 0.47 牛頓/公尺，於 25°C 下測量。