



(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 I617354 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：102120684

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01J37/03 (2006.01)** **B01J35/10 (2006.01)**
B01J21/04 (2006.01) **B01J21/06 (2006.01)**
B01J2/14 (2006.01) **C10G45/08 (2006.01)**

(30)優先權：2012/06/20 美國 61/662,003

(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：何榮 HE, RONG (CN)；普雷加 斯塔尼斯勞 PLECHA, STANISLAW (US)；克里
 什納穆斯 米納士森達蘭 KRISHNAMOORTHY, MEENAKSHI SUNDARAM
 (IN)；帕泰爾 巴瑞特 M PATEL, BHARAT M (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

EP 0339640A1

US 2011/0218097A1

"Alumina-Titania Mixed Oxide Used as Support for Hydrotreating Catalyst of Maya Heavy Crude-Effect of Support Preparation Methods", S.K.Maity, et al., Journal of Energy and Fuels, 2006, Vol 20, Issue 2, P.427-431, 2006/02/03

"Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina-titania-support NiMo catalyst", Journal of Applied Catalyst A, 2005, Vol 281, Issue 1-2, P.121-128, 2004/12/28

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

改良之含氧化鈦之殘餘氫化處理觸媒

IMPROVED RESID HYDROTREATING CATALYST CONTAINING TITANIA

(57)摘要

本發明係揭露改良的觸媒擔體、受載觸媒、及殘渣油煙原料加氫脫硫用觸媒之製備和使用方法。該觸媒擔體包含具有 5 重量%或更少二氧化鈦之氧化鈦氧化鋁，並且在孔洞中有 70%以上在直徑 70Å 和 130Å 之間的孔洞及 2%以下在直徑大於 1000Å 的孔洞。由擔體製備的觸媒含有支撐在氧化鈦氧化鋁擔體上之第 6、9 及 10 族金屬或金屬化合物，以及選用的磷。本發明之觸媒在加氫處理期間展現出改良的硫及 MCR 轉化效果。

Improved catalyst supports, supported catalyst, and method of preparing and using the catalysts for the hydrodesulfurization of a residuum hydrocarbon feedstock are disclosed. The catalyst supports comprise titania alumina having 5 wt % or less titania and have greater than 70% of their pore volume in pores having a diameter between 70 and 130 Å and less than 2% in pores having a diameter above 1000 Å. Catalysts prepared from the supports contain Groups 6, 9 and 10 metals or metal compounds, and optionally

phosphorus, supported on the titania alumina supports. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved sulfur and MCR conversion during a hydrotreating process.

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

改良之含氧化鈦之殘餘氫化處理觸媒

IMPROVED RESID HYDROTREATING CATALYST
CONTAINING TITANIA

[相關申請案之交互參照]

本申請案係關於 2012 年 2 月 17 日遞件之 61/600,022 號美國專利臨時申請案及 2012 年 2 月 17 日遞件之 61/600,024 號美國專利臨時申請案。

【技術領域】

【0001】 本發明係關於殘渣油原料流之催化加氫處理。具體而言，本發明係關於改良觸媒載體的製備方法、使用該載體所製備之改良加氫脫硫觸媒以及用於加氫脫硫處理烴原料之方法，其可在使用前述觸媒的情況下，同時降低被處理原料的微殘碳含量。

【先前技術】

【0002】 烴原料一般係做為燃料燃燒之用。當這些烴原料含有硫時，原料燃燒會在大氣中產生硫化物氣體形態的污染物。在煉油產業中，通常希望能藉由加氫處理反應將含硫油及類似重油和殘渣油之類的餾分予以升級，以降低餾分的硫含量。

【0003】 在加氫處理方法中，烴原料係在升壓及升溫及有氫氣存在的情況下，與氫轉化觸媒接觸。用於加氫處理方法之觸媒一般係包含來自週期表第 6、9 及 10 族

的催化活性金屬，並且一般係支撐於主要由氧化鋁所構成的擔體上。爲了達到脫硫作用，加氫處理方法的典型操作條件包括反應區溫度爲 300℃ 至 480℃，壓力爲 20 至 200 巴，氫氣進料速率爲 90 至 2500 標準升/每升油進料，以及在主要爲氧化鋁擔體之上的觸媒，如鎳或鈷和鎳或鎢。

【0004】 除了將重油或重質殘油升級以減少硫含量之外，也高度希望將烴原料升級以提供低的殘碳值。

【0005】 殘碳值是衡量烴類形成焦炭傾向的一種指標。以重量百分比表示，殘碳值可以微殘碳值(MCR)來表示量測結果。在加氫處理殘油原料中的 MCR 含量是一個重要參數，因爲加氫處理殘油通常是將其進料至焦化裝置或是流體催化裂解(FCC)單元中。加氫處理殘油中 MCR 含量的減少，會降低焦化裝置中所產生低價值焦炭的數量，並且增加 FCC 單元中所產生汽油的量。

【0006】 爲此，仍需要開發觸媒組成物，其能提供重油及殘渣油原料良好的加氫脫硫處理，同時也能在加氫處理製程期間提供改良的 MCR 轉化效果。

【發明內容】

發明總結

【0007】 本發明係基於以下發現：在加氫處理製程中，與使用具有相同或實質上相同孔徑分布之氧化鋁擔體所製備的加氫脫硫觸媒相比，使用具有指定孔徑分布之氧化鈦氧化鋁共沈物擔體可意外地提供一種改良的烴原料之加氫脫硫用觸媒，特別是殘渣油原料。

觸媒，其具有在加氫處理期間降低殘渣油烴原料中硫含量的能力，同時也可降低加氫處理烴餾分中的微殘碳(MCR)量。

【0013】 本發明亦提供了一種具有特殊孔徑分布之氧化鈦氧化鋁共沈物擔體的製造方法。

【0014】 本發明又另一個態樣是提供使用本發明之受載觸媒組成物的改良加氫處理方法。

【0015】 本發明的這些和其它態樣將在以下做更詳細的描述。

發明詳述

【0016】 本發明係提供包含支撐於氧化鈦氧化鋁共沈物擔體之上的觸媒組成物，其包含週期表第 6、9 和 10 族之催化活性金屬或先質金屬化合物，以及選用的磷化合物。在本發明的一個實施實例中，用來製備本發明觸媒的擔體材料包含含有 5 重量%或更少氧化鈦的氧化鈦氧化鋁，其係以氧化鈦氧化鋁組成物的總重量為基準。在本發明的另一個實施實例中，擔體材料含有少於 5 重量%的氧化鈦，其係以氧化鈦氧化鋁組成物的總重量為基準。還有在本發明的另一個實施實例中，擔體材料含有約 0.3 至約 4.5 重量%的氧化鈦，其係以氧化鈦氧化鋁組成物的總重量為基準。

【0017】 本發明之氧化鈦氧化鋁擔體一般係含有至少 90 重量%本文所述之氧化鈦氧化鋁共沈物。擔體材料較佳係含有至少 95 重量%，最佳係大於 99 重量%的氧化鈦氧化鋁，該重量百分比係以擔體的總重量百分比為基

準。因此，該擔體材料可以說是“本質上是由”本文所述之氧化鈦氧化鋁共沈物所構成。在本文中，對於擔體材料組成物所稱的“本質上是由...構成”係表示該擔體材料可包含氧化鈦氧化鋁共沈物和其它成分，只要這些其它成分不會對氫轉化觸媒組成物成品的催化性質造成實質上作用或影響即可。

【0018】 本發明之氧化鈦氧化鋁擔體較佳係擁有特定性質的表面積、孔洞體積及孔洞體積分布。

【0019】 為本發明之目的，可使用氮孔隙儀法及汞滲透孔隙儀法來測量孔洞體積。一般而言，直徑為 1000Å 或以下的孔洞係使用氮孔隙儀法來測量，而直徑大於 1000Å 的孔洞則是用汞滲透孔隙儀法來測量。

【0020】 本文所述的孔洞體積為在飽和蒸氣壓之下吸附於樣品孔洞結構中的液體體積，其係假設被吸附液體具有與液體容積密度相同的密度。用於氮孔隙儀法的液體為液態氮。藉由氮物理吸附來測量孔洞體積的程序係揭露及描述於 D. H. Everett 和 F. S. Stone, *Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society*, 布里斯托，英格蘭：學術出版，1958 年 3 月，第 109-110 頁。

【0021】 本發明所述之氧化鋁擔體材料可以利用任何適合的汞孔隙儀來取得孔洞體積和孔徑分布的汞量測結果，該汞孔隙儀可在室溫下於壓力範圍為大氣壓力至約 4000 巴，接觸角 $\theta=140^\circ$ ，且汞表面張力為 0.49 牛頓/公尺的條件下操作。

米至約 30 毫米的範圍內。在本發明的一個實施實例中，直徑是在約 1.1 毫米至約 1.2 毫米的範圍內，長度則是在約 2 毫米至約 6 毫米的範圍內。習於本技術領域者將可理解，由擔體製成的觸媒顆粒將會有類似於擔體的大小和形狀。

【0032】 本發明之觸媒係將氧化鈦氧化鋁擔體與至少一種催化活性金屬或先質金屬化合物的水溶液接觸以使得所需金屬均勻分布在擔體上來製備。金屬和/或金屬先質較佳係在整個擔體孔洞中均勻分布。在本發明的一個較佳實施實例中，觸媒係藉由將觸媒擔體與所需催化活性金屬或先質化合物含浸至初期濕潤而製得。

【0033】 可用來製備本發明之觸媒組成物的催化活性金屬和/或先質金屬化合物包括，但非侷限於選自由週期表第 6 族、週期表第 9 族、週期表第 10 族及其組合所構成群組的金屬或金屬化合物。較佳的第 6 族金屬包括，但非侷限於，鉬和鎢。較佳的第 9 和 10 族金屬包括，但非侷限於，鈷和鎳。

【0034】 在本發明的一個較佳實施實例中，較佳為鎳和鉬催化劑的組合。在本發明的一個更佳實施實例中，所得之觸媒含有的鉬濃度是在約 5.0 至約 12.0 重量%的範圍內，並且鎳濃度是在約 1.0 至約 6.0 重量%的範圍內，該重量%係以觸媒組成物的總重量為基準。

【0035】 適合的第 9 和 10 族金屬之先質金屬化合物包括，但非侷限於，金屬鹽，如硝酸鹽、乙酸鹽等。適合的第 6 族金屬之先質金屬化合物包括，但非侷限於，鉬

酸鉍、鉬酸、三氧化鉬等。

【0036】 擬用於本發明擔體之催化活性金屬較佳係使用金屬的氧化物和/或硫化物形式。該催化活性金屬較佳係以氧化物的形式來使用。

【0037】 本發明之觸媒組成物還可以包括磷成分。在這種情況下，除了所需的催化活性金屬或先質金屬化合物之外，含浸溶液也可以含有磷化合物，例如磷酸、磷酸鹽等。適合用於本發明觸媒中的濃度範圍是可高達約 3.5 重量%的磷，係以元素磷來計算，其係以觸媒組成物的總重量為基準。在本發明的一個較佳實施實例中，可用於本發明觸媒的磷濃度是在約 0.3 至約 3.0 重量%的範圍內，係以元素磷來計算，其係以觸媒組成物的總重量為基準。

【0038】 在以催化活性金屬或先質化合物的水溶液來處理擔體之後，觸媒可選擇性地在溫度為約 100℃ 至約 200℃ 的範圍內乾燥約 30 分鐘至約 2 小時。之後，將經乾燥的觸媒在足以使金屬成分或先質至少部分(較佳為全部)轉化成氧化物形式的溫度和時間下煅燒。在本發明的一個實施實例中，觸媒在約 300℃ 至約 600℃ 的溫度範圍內煅燒約 30 分鐘至約 3 小時。在本發明的一個較佳實施實例中，觸媒在約 450℃ 至約 550℃ 的溫度範圍內煅燒約 1 小時至約 2 小時。

【0039】 習於本技術領域者將清楚的知道，用來使催化活性金屬支撐於觸媒擔體上的含浸方法有許多不同的變化。可以施用複數個含浸步驟或者是含浸溶液可含有

一或多種擬沈積的成分或先質，或者是一部分。除了含浸技術之外，還可使用浸泡法、噴霧法等。如果是多重含浸、浸泡等方法，可以在步驟之間進行乾燥和/或煨燒。

【0040】 本發明觸媒在加氫處理製程期間，對於殘渣油原料的加氫脫硫反應展現出更佳的催化活性和穩定性。本發明的催化方法基本上係針對與氣-油原料相反的殘渣油原料。殘渣油通常具有大於 10 ppm 的金屬，而氣-油中幾乎始終含有小於 10ppm 的金屬含量。因此，可用於本發明之典型原料為"重油"，其包括，但非侷限於，原油常壓蒸餾塔部底渣(蒸餾後原油或常壓塔的殘渣油)或真空蒸餾塔底渣(減壓渣油)。這些金屬被認為是以有機金屬化合物的形式存在，可能是卟啉或螯合型態的結構，但本文所指的金屬濃度係以純金屬的 ppm 來計算。

【0041】 本發明觸媒在加氫脫硫的條件下，於加氫處理製程期間可提高微殘碳(MCR)的轉化。因此，所得到的加氫脫硫烴餾分與起始殘渣油原料的 MCR 含量相比，其展現出較低的 MCR 含量。此外，使用本發明的觸媒所獲得的加氫處理烴餾分與使用以僅含氧化鋁或氧化鋁與其它耐火無機材料(如二氧化矽和氧化鎂)組合之擔體所製備的加氫脫硫觸媒所可獲得的 MCR 相比，其意外地顯示出具有較低的 MCR。

【0042】 使用本發明觸媒組成物之加氫處理製程可以在加氫脫硫的製程條件下於設備中進行，因而可以達到該觸媒組成物與該含殘渣油原料及不含氫氣的氣體緊密接觸，以產生含有較低硫含量之含烴餾分。在本發明的

一個較佳實施實例中，加氫處理製程係使用固定觸媒床來進行。加氫處理製程可以使用一個或多個固定觸媒床或者是並聯或串聯之複數個固定床反應器以批次程序或連續程序來進行。

【0043】 可用於本發明之典型加氫脫硫反應條件包括，但非侷限於，溫度為約 300°C 和約 450°C 之間，氫氣壓力為約 120 巴和約 200 巴之間， H_2 : 油的比率在約 250 和約 1400 標準升/升之間，且空間速度(小時⁻¹)為約 0.2 和約 2.0 之間。在本發明的一個實施實例中，烴原料脫硫反應之操作條件包括反應區溫度為約 371°C 至約 388°C，氫壓力為約 138 至約 158 巴，氫氣進料速率為約 880 至約 900 標準升/每升油進料。

【0044】 以下的特定實施例係用來進一步說明本發明及其優點。這些實施例係做為本發明申請範圍的特殊說明。然而，應了解本發明並未受限於實施例中所闡述的特定細節。

【0045】 除非另外特別提及，在實施例以及本申請書其餘部分所提及有關固體組成物或濃度的所有份數和百分比皆是以重量為基準。然而，除非另外特別提及，在實施例以及本申請書其餘部分所提及有關氣體組成物的所有份數和百分比皆是以莫耳或體積為基準。

【0046】 此外，在本申請書或申請專利範圍中所引述的任何數值範圍，如代表性質、量測單位、條件、物理狀態或百分比之特殊組合，係意圖逐字明確地藉由引用併入本文，要不然就是落於此範圍內的任何數字，包括

1.2%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 0.52%。經煅燒的氧化鈦氧化鋁擔體含有 3.5 重量%的氧化鈦。

實施例 3

【0051】 以含有 11.4%鉬、3.1%鎳及 0.3%磷的金屬水溶液來含浸依實施例 2 所述方法製得之氧化鈦氧化鋁觸媒擔體。該水溶液係使用三氧化鉬、碳酸鎳和磷酸在水中製備而得。將該濕式擠出物轉移至高溫爐托盤中，並且覆蓋上穿孔的鋁箔。將高溫爐托盤置於 120℃ 的烘箱中整晚。

【0052】 接著將乾燥的擠出物以每分鐘 8 升的空氣氣流於 538℃ 下進行 30 分鐘煅燒。該觸媒成品被標註為觸媒 A，並且其含有 9.60%鉬、2.52%鎳、1.75%鈦及 0.26%磷。觸媒的性質描述於下方表 1。

實施例 4

【0053】 以含有 11.8%鉬、3.2%鎳及 2.6%磷的金屬水溶液來含浸依實施例 2 所述方法製得之氧化鈦氧化鋁觸媒擔體。該水溶液係使用三氧化鉬、碳酸鎳和磷酸製備而得。將該濕式擠出物轉移至高溫爐托盤中，並且覆蓋上穿孔的鋁箔。將高溫爐托盤置於 120℃ 的烘箱中整晚。

【0054】 接著將乾燥的擠出物以每分鐘 8 升的空氣氣流於 538℃ 下進行 30 分鐘煅燒。該觸媒成品被標註為觸媒 B，並且其含有 9.52%鉬、2.49%鎳、1.78%鈦及 1.95%磷。觸媒的性質描述於下方表 1。

實施例 5

【0055】 除了混合槽中含有 234 加侖的水之外，依實施例 1 中所述來製備氧化鈦氧化鋁粉末。在氧化鈦氧化鋁粉末成品中，每 100 克氧化鈦氧化鋁含有 4.1 克氧化鈦。除了在擠壓、乾燥和煅燒之前是將 5000 克粉末與 136 克濃硝酸和 5275 克水僅僅混合 60 分鐘之外，如實施例 2 中所述製備出一種氧化鈦氧化鋁擔體。

【0056】 經煅燒的擠出物具有以下性質：表面積 267 平方公尺/克；總孔洞體積 0.674 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 71%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 1.78%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 0.73%。

【0057】 以含有 11.4%鋁、3.1%鎳及 0.3%磷的金屬水溶液含浸該氧化鈦氧化鋁觸媒擔體，並且接著在 510℃ 下煅燒 1 小時。該觸媒成品被標註為觸媒 C，並且其含有 8.74%鋁、2.20%鎳、0.29%磷及 1.99%鈦。觸媒的性質描述於下方表 1。

表 1
觸媒擔體的性質

	觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C
二氧化鈦含量,重量%	3.5	3.5	4.1
PSD,體積%			
70-130 Å	79%	79%	71%
>300 Å	1.20	1.20	1.78
50-200 Å	93.0	93.0	89.7
>1,000 Å	0.52	0.52	0.73

比較實施例 1

【0058】 除了硫酸鋁溶液僅與水而未與硫酸氧鈦溶液混合之外，依實施例 1 所述沈澱出氧化鋁粉末。所得之氧化鋁粉末未含可偵測到數量的氧化鈦。

【0059】 將一部分的氧化鋁粉末(5000 克)與 134 克濃硝酸及 4961 克水混合 60 分鐘，以形成濕的混合料。接著使用四吋擠壓機將該濕混合料擠壓成不對稱的四瓣形擠出物(標稱直徑 0.05")。在以每分鐘 8 升的空氣氣流於 650°C 下進行 1 小時的煅燒之前，將擠出物在 120°C 下乾燥整晚。

【0060】 經煅燒的擠出物具有以下性質：表面積 276 平方公尺/克；總孔洞體積 0.746 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 78%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 1.10%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 0.96%。請參考下方表 2。

【0061】 以由三氧化鉬、碳酸鎳和磷酸所製備之金屬水溶液來含浸該種經煅燒之擠出物，而獲得標註為比較觸媒 1 之觸媒成品，其含有 8.49%鉬、2.37%鎳及 0.22%磷，其氧化鈦含量低於可偵測到的數值。

比較實施例 2

【0062】 將依前述比較實施例 1 所述方法製備之沈澱氧化鋁粉末 750 克與 8.9 克濃硝酸、51.3 克硝酸鎂六水合物及 630 克水混合 20 分鐘，以形成濕的混合料。接著使用兩吋擠壓機將該濕混合料擠壓成不對稱的四瓣形擠

出物(標稱直徑 0.05")。在以每分鐘 0.5 升的空氣氣流於 650℃ 下進行 1 小時的煅燒之前，將擠出物在 204℃ 下乾燥兩小時，以將硝酸鎂分解成氧化鎂。

【0063】 經煅燒的擠出物具有以下性質：表面積 284 平方公尺/克；總孔洞體積 0.82 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 71%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 3.17%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 0.35%。經煅燒的擠出物含有 1.6 重量%的氧化鎂。

【0064】 以由三氧化鉬、碳酸鎳和磷酸所製備之金屬水溶液來含浸該種經煅燒之擠出物，而獲得標註為比較觸媒 2 之觸媒成品，其含有 8.96%鉬、2.40%鎳、0.83%磷及 0.85%鎂。該觸媒之性質描述於下方表 2。

比較實施例 3

【0065】 將依前述比較實施例 1 所述方法製備 5000 公克之沈澱氧化鋁粉末與 105 克濃硝酸、114 克氧化鈦微細顆粒及 3835 克水混合 70 分鐘，以形成濕的混合料。使用四吋擠壓機將該濕混合料擠壓成不對稱的四瓣形擠出物。在以每分鐘 8 升的空氣氣流於 650℃ 下進行 1 小時的煅燒之前，將擠出物在 120℃ 下乾燥整晚。經煅燒的擠出物具有以下性質：表面積 263 平方公尺/克；總孔洞體積 0.720 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 79%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 1.0%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 0.22%。孔洞直徑在 50 和

200Å 之間、以及在 200Å 以上的孔洞體積百分比分別為 93%及 1.85%。煨燒的擠出物經由共混而含有 3.5 重量 % 的氧化鈦。

【0066】 將經煨燒的擠出物予以含浸，並且在 350℃ 的溫度下煨燒，以產生觸媒成品。該觸媒被標註為比較觸媒 3，並且其含有 8.78%鉬、2.46%鎳、1.63%鈦及 0.22% 磷。該觸媒之性質描述於下方表 2。

比較實施例 4

【0067】 除了混合槽中的水為 57℃ 且每 100 克的氧化鈦和氧化鋁含有 3.6 克的氧化鈦之外，依實施例 1 所述沈澱出氧化鈦氧化鋁粉末(1521 克)。將該氧化鈦氧化鋁粉末與 15.2 克濃硝酸及 1166 克水混合 5 分鐘，以形成濕的混合料。然後使用四吋擠壓機將該濕混合料擠壓成不對稱的四瓣形擠出物(標稱直徑 0.05")。在於 704℃ 下進行 1 小時的煨燒之前，將擠出物在 120℃ 下乾燥整晚。經煨燒的擠出物具有以下性質：表面積 280 平方公尺/克；總孔洞體積 0.963 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 62.7%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 16.1%；孔洞直徑在 1000Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的 12.3%。孔洞直徑在 50Å 以下、50 和 200Å 之間、以及在 200Å 以上的孔洞體積百分比分別為 2.1%、80.7%及 17.2%。

【0068】 由 9.8 克七鉬酸銨、7.5 克硝酸鎳六水合物、18 克濃氨水溶液(29%)及 10 毫升水製備成含浸溶液。將 52 克含浸溶液噴灑在上述基質。接著將經含浸的基質在

510℃ 下煅燒 1 小時，以製成觸媒成品。該觸媒被標註為比較觸媒 4，並且含有 9.04%鋁、2.36%鎳、1.88%鈦，其磷含量低於可偵測到的數值。該觸媒之性質描述於下方表 2。

表 2
比較觸媒擔體的性質

	比較觸媒 1	比較觸媒 2	比較觸媒 3	比較觸媒 4
二氧化鈦含量,重量%	0.00	0.00	3.5	3.6
PSD,體積%				
70-130 Å	78	71	79	62.7
>300 Å	1.10	3.17	1.00	16.1
50-200 Å	92.8	90.9	93	80.7
>1,000 Å	0.96	0.22	0.22	12.3

實施例 6

【0069】 評估本發明觸媒之加氫脫硫作用及 MCR 殘留物含量。在使用二甲基二硫進行預先硫化之後，以阿拉伯輕質油殘渣進料接觸觸媒 A、觸媒 B、觸媒 C、比較觸媒 1、比較觸媒 2、比較觸媒 3 及比較觸媒 4，該進料已先通過連續填充床反應器中的標準商用去金屬觸媒。處理通過含有去金屬觸媒及個別去金屬觸媒之觸媒系統的阿拉伯輕質原油殘渣所使用之整體 LHSV 及壓力為 0.35 小時⁻¹ 及 2167 psig。在整個測試過程中，將含有去金屬觸媒之反應器的溫度由 365 提高至 377℃，含有觸

媒 A 至 C 及比較觸媒 1 至 4 之反應器的溫度由 371 提高至 388℃。阿拉伯輕質原油殘渣的性質呈現於下方表 3。

表 3

用於實施例 6 之原料的性質

微殘碳量	9.87	重量 %
API 重力值	5.7	
硫	0.29	重量 %
熱庚烷瀝青質	0.94	重量 %
鎳	0.9	ppm
釩	0.9	ppm
5 體積 % TBP	15	F
95 體積 % TBP	305	F

【0070】 在觸媒使用 400 小時並且到達 388℃ 之後，硫及加氫處理殘餘 MCR 含量之結果記錄於下方表 4。

表 4

測試觸媒樣品的 MCR 及硫含量之測試結果

觸媒	Mo %	Ni %	P %	Ti %	產物 MCR %	產物硫 %
觸媒 A	9.60	2.52	0.26	1.75	3.27	0.22
觸媒 B	9.52	2.49	1.95	1.78	3.34	0.19
觸媒 C	8.74	2.20	0.29	1.99	3.45	0.24
比較觸媒 1	8.49	2.37	0.22	—	3.69	0.26
比較觸媒 2	8.96	2.40	0.83	—	3.71	0.28
比較觸媒 3	8.78	2.46	0.22	1.63	3.97	0.43
比較觸媒 4	9.04	2.36	—	1.88	4.28	0.43

【0071】 如上方表 4 中所示，使用觸媒 A 處理之殘渣油餾分含有 3.27%的 MCR 及 0.22%的硫，並且使用觸媒 B 處理之殘渣油餾分含有 3.34%的 MCR 及 0.19%的硫。相較之下，使用比較觸媒 1 處理之殘渣油餾分則是含有 3.69%的 MCR 及 0.26%的硫。其顯現的是經由共沈澱將鈦摻入擔體的好處。

【0072】 使用觸媒 C 處理之殘渣油餾分含有 3.45%的 MCR 和 0.24%的硫。這顯示出，觸媒 C 與觸媒 A 相比，其在 70 和 130Å 範圍內孔洞體積百分比減少所造成的效果。使用比較觸媒 2 和比較觸媒 3 處理之殘渣油餾分分別含有 3.71%和 3.97%的 MCR，及 0.28 和 0.43%的硫。由這兩個實施例所得的結果顯示，含有經由將氧化鎂或氧化鈦與氧化鋁共混製成之擔體所製備的觸媒與本發明之共沈澱氧化鈦氧化鋁擔體所製備的觸媒相比，其在降低硫和 MCR 態樣的效果比較差。

【0073】 使用比較觸媒 4 處理之殘渣油餾分含有含有 4.28%的 MCR 和 0.43%的硫，這表示由具有本發明孔徑分布以外範圍之孔徑分布之擔體所製備的觸媒，其將提供較差的 MCR 和硫減低效果。

【符號說明】

無。

【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。

【0008】 此外，本發明之觸媒可使得殘渣油餾分中的 MCR 含量降低。使用本發明觸媒之加氫處理製程所得的烴餾分與起始烴原料的烴餾分相比，明確展現出有利的 MCR 含量降低的效果。此外，當與使用具有相同或實質上相同孔徑分布且係由僅含氧化鋁之擔體所製備的加氫脫硫觸媒相比，使用本發明觸媒之加氫處理製程所得的烴餾分意外地展現出更低的 MCR 含量。

【0009】 在本發明的一個態樣，提供了一種用於製備改良加氫脫硫觸媒之觸媒擔體。該觸媒擔體包含具有 5 重量%或更少二氧化鈦之氧化鈦氧化鋁共沈物，其係以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準，並且其孔徑分布是孔洞體積中至少有 70 體積百分比%在直徑約 70Å 和 130Å 之間的孔洞，少於 2%的孔洞體積在直徑大於 1000Å 的孔洞。

【0010】 在本發明的另一個態樣，提供了一種用於製備改良加氫脫硫觸媒之方法。該觸媒係由包含具有 5 重量%或更少二氧化鈦之氧化鈦氧化鋁共沈物的觸媒擔體材料來製備，其係以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準。藉由將第 6、9 和 10 族的催化活性金屬或先質金屬化合物及選用的磷化合物含浸於本發明的擔體上而製備出本發明之觸媒。

【0011】 本發明的另一個態樣係提供改良之加氫脫硫觸媒，使其在加氫處理期間降低殘渣油烴原料中的硫含量。

【0012】 本發明亦有一個態樣係提供改良之加氫處理

【0022】 本文所定義的表面積係以 BET 表面積分析法來測定。在 Brunauer, Emmett 和 Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 第 309-319 頁中，對於量測表面積的 BET 法有詳細的說明，其併入本文參照。

【0023】 本發明之氧化鈦氧化鋁擔體的表面積是在約 180 平方公尺/克至約 300 平方公尺/克的範圍內。在本發明的一個較佳實施實例中，氧化鈦氧化鋁擔體的表面積是在約 220 平方公尺/克至約 280 平方公尺/克的範圍內。

【0024】 本發明之氧化鈦氧化鋁擔體具有的總孔洞體積是在約 0.5 立方公分/克至約 1.1 立方公分/克的範圍內。在本發明的一個較佳實施實例中，擔體的總孔洞體積是在約 0.6 立方公分/克至約 0.8 立方公分/克的範圍內。

【0025】 本發明之擔體具有特殊的孔徑體積分布，使得一般至少有 70% 的總孔洞體積在直徑約 70Å 和 130Å 之間的孔洞，少於 5% 的總孔洞體積在直徑大於 300Å 的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定，以及少於 2% 的總孔洞體積在直徑大於 1000Å 的孔洞，其係由汞滲透孔隙儀法所測定。

【0026】 在本發明的一個實施實例中，氧化鈦氧化鋁共沈物擔體的總孔洞體積至少有 79% 在直徑約 70 和 130Å 之間的孔洞。

【0027】 在本發明的另一個實施實例中，氧化鈦氧化鋁共沈物擔體的總孔洞體積有約 0.4 至約 1.5% 在直徑大於 1000Å 的孔洞。

【0028】 本發明之氧化鈦氧化鋁擔體係將水性硫酸鋁和硫酸氧鈦予以共沈澱而製得，硫酸氧鈦的用量係足以使得氧化鈦氧化鋁共沈物粉末中含有 5 重量%或更少的氧化鈦。依照此實施實例，硫酸鋁和硫酸氧鈦係與含有鋁酸鈉的水流混合在一起，並且使 pH 值維持在約 7.5 至約 10.0 及溫度維持在約 50℃ 至約 80℃，以沈澱出氧化鈦氧化鋁粉末。將沈澱的粉末予以過濾，以水沖洗並且在約 150℃ 至約 250℃ 的溫度範圍內乾燥，直到形成一種水份含量為 20 重量%至 40 重量%之粉末為止，其係以水份分析儀在 955℃ 下分析而得。

【0029】 之後以膠溶劑來處理經乾燥的氧化鈦氧化鋁粉末，以使得氧化鋁粉末膠溶化。適合的膠溶劑包括但不侷限於，強一元酸(例如硝酸、鹽酸等)；有機酸(例如甲酸、乙酸、丙酸等)；以及水性鹼(例如氫氧化銨等)。接著將經膠溶的氧化鋁粉末予以擠壓，並且在約 100℃ 至約 150℃ 的溫度範圍內乾燥約 30 分鐘至約 3 小時。

【0030】 之後將乾燥的擠出物在約 500℃ 至 900℃ 的溫度範圍內煅燒約 1 小時至約 3 小時，以獲得具有所需孔洞結構之擔體成品。乾燥之擠出物較佳係在約 650℃ 至 870℃ 的溫度範圍內煅燒約 1 至約 2 小時，以獲得擔體成品。

【0031】 本發明之擠壓擔體可具有各種幾何形狀，如圓柱形、環形以及對稱和/或不對稱的多瓣形，例如，三或四瓣形。擠出物的標稱尺寸可能會有所不同。直徑通常是在約 1 毫米至約 3 毫米的範圍內，長度是在約 1 毫

在引述任何範圍內的任何數值子集。

【實施方式】

實施例 1

【0047】 將硫酸鋁溶液、硫酸氧鈦溶液和水混合在一起，以形成 50 加侖含有 3.4%鋁和 0.45%鈦的溶液。將硫酸鋁和硫酸氧鈦溶液添加至含有 165 加侖 63℃ 水的混合槽中。同時，將含有 12%鋁的鋁酸鈉溶液加至混合槽中，以使得漿液的 pH 值維持在 8.4。在加入所有的硫酸鋁及硫酸氧鈦溶液之後，持續流入鋁酸鈉溶液，使得漿液的 pH 值成為 9.2。

【0048】 將漿液過濾，以分離出氧化鈦氧化鋁混合料，接著在帶濾機上予以沖洗，以去除殘留的鈉和硫酸鹽。然後將所得的濾餅予以噴霧乾燥，而獲得每 100 克氧化鈦氧化鋁含有 3.5 克氧化鈦之氧化鈦氧化鋁粉末。

實施例 2

【0049】 將實施例 1 所獲得的氧化鈦氧化鋁(5000 克)與 52 克濃硝酸(70%)及 5107 克水混合 85 分鐘，以形成濕的混合料。接著使用四吋擠壓機將該濕混合料擠壓成不對稱的四瓣形擠出物(標稱直徑 0.05")。在以每分鐘 8 升的空氣氣流於 650℃ 下進行 1 小時的煅燒之前，將擠出物在 120℃ 下乾燥整晚。

【0050】 經煅燒的擠出物具有以下性質：表面積 263 平方公尺/克；總孔洞體積 0.714 立方公分/克；孔洞直徑在 70 和 130Å 之間的孔洞體積為總孔洞體積的 79%；孔洞直徑在 300Å 以上的孔洞體積為總孔洞體積的

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102120684

※ 申請日：102/06/11

【發明名稱】(中文/英文)

B01J 37/03 (2006.01)**B01J 35/10** (2006.01)**B01J 21/04** (2006.01)※IPC 分類：**B01J 21/06** (2006.01)**B01J 2/14** (2006.01)**C10G 45/08** (2006.01)

改良之含氧化鈦之殘餘氫化處理觸媒

IMPROVED RESID HYDROTREATING CATALYST
CONTAINING TITANIA**【中文】**

本發明係揭露改良的觸媒擔體、受載觸媒、及殘渣油烴原料加氫脫硫用觸媒之製備和使用方法。該觸媒擔體包含具有 5 重量%或更少二氧化鈦之氧化鈦氧化鋁，並且在孔洞中有 70%以上在直徑 70Å 和 130Å 之間的孔洞及 2%以下在直徑大於 1000Å 的孔洞。由擔體製備的觸媒含有支撐在氧化鈦氧化鋁擔體上之第 6、9 及 10 族金屬或金屬化合物，以及選用的磷。本發明之觸媒在加氫處理期間展現出改良的硫及 MCR 轉化效果。

【英文】

Improved catalyst supports, supported catalyst, and method of preparing and using the catalysts for the hydrodesulfurization of a residuum hydrocarbon feedstock are disclosed. The catalyst supports comprise titania alumina having 5 wt % or less titania and have greater than 70% of their pore volume in pores having a diameter between 70 and 130 Å and less than 2% in pores having a diameter above 1000 Å. Catalysts prepared from the supports contain Groups 6, 9 and 10 metals or metal compounds, and optionally phosphorus, supported on the titania alumina supports. Catalysts in accordance with the invention exhibit improved sulfur and MCR conversion during a hydrotreating process.

申請專利範圍

1. 一種用於支撐催化活性金屬之多孔性擔體材料的製備方法，其適合在加氫處理的情況下用於殘渣油烴餾分的加氫脫硫反應，該方法包括

a) 製備以氧化鈦氧化鋁粉末的總重量為基準具有 5 重量 % 以下氧化鈦之共沈澱的氧化鈦氧化鋁粉末，其中氧化鈦氧化鋁係在 63 至 80°C 的溫度下，自水性氧化鋁氧鈦鹽組成物中共沈澱；

b) 將該氧化鈦氧化鋁粉末膠溶化；

c) 擠壓該氧化鈦氧化鋁粉末，以形成氧化鈦氧化鋁擠出物；以及

d) 在 500°C 至 900°C 的溫度內煅燒該擠出物 1 小時至 3 小時，以獲得以擔體的總重量為基準具有 5 重量 % 以下氧化鈦之氧化鈦氧化鋁擔體，其中該擔體具有下列特徵：

(1) 總孔洞體積是在每克 0.5 至 1.1 立方公分內，其係由氮孔隙儀法所測定；

(2) 總孔洞體積至少有 70% 在直徑 70 Å 和 130 Å 之間的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；

(3) 總孔洞體積有 5% 以下在直徑大於 300 Å 的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；以及

(4) 總孔洞體積有 2% 以下在直徑大於 1000 Å 的孔洞，其係由汞滲透孔隙儀法所測定。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該擔體包含至少 90 重量 % 的共沈澱的氧化鈦氧化鋁。

- 3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該共沈澱的氧化鈦氧化鋁粉末係在使用足量的硫酸氧鈦以提供包含氧化鈦氧化鋁的最終擔體的情況下，將硫酸鋁和硫酸氧鈦與鋁酸鈉共沈澱而形成。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該擔體是在 650℃ 至 870℃ 的溫度內煅燒。
- 5.一種觸媒擔體，其包含氧化鈦氧化鋁擠出物，該氧化鈦氧化鋁擠出物係自以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準具有 5 重量%以下氧化鈦之溶膠化共沈澱的氧化鈦氧化鋁粉末所形成，其中該擔體的總孔洞體積是在每克 0.5 至 1.1 立方公分的範圍內，其係由氮孔隙儀法所測定；總孔洞體積至少有 70%在直徑 70Å 和 130 Å 之間的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；總孔洞體積有 5% 以下在直徑大於 300 Å 的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；以及總孔洞體積有 2%以下在直徑大於 1000 Å 的孔洞，其係由汞滲透孔隙儀法所測定。
- 6.如申請專利範圍第 5 項之擔體，其中以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準，存在於氧化鈦氧化鋁中之氧化鈦的量少於 5 重量%。
- 7.如申請專利範圍第 6 項之擔體，其中以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準，存在於氧化鈦氧化鋁中之氧化鈦的量是 0.3 至 4.5 重量%。
- 8.如申請專利範圍第 5 項之擔體，其中該擔體包含至少 90 重量%的共沈澱的氧化鈦氧化鋁。
- 9.如申請專利範圍第 5 項之擔體，其中總孔洞體積至少

有 79%在直徑 70Å 和 130Å 之間的孔洞。

10.如申請專利範圍第 5 項之擔體，其中總孔洞體積有 0.40%至 1.5%在直徑大於 1000Å 的孔洞。

11.如申請專利範圍第 5 項之擔體，其中以汞滲透孔隙儀法測定之孔洞體積和孔徑分布性質係使用汞孔隙儀在大氣壓力至 4000 巴的壓力，以 $\theta=140^\circ$ 的接觸角及汞表面張力為 0.49 牛頓/公尺且溫度為 25°C 的條件下獲得。

12.一種用於殘渣油烴原料之加氫脫硫反應的觸媒之製備方法，該方法包括：以含有至少一種催化劑或催化劑先質之水溶液，含浸如申請專利範圍第 5 項之觸媒擔體，該催化劑或該催化劑先質係選自由週期表第 6 族金屬、週期表第 9 族金屬、週期表第 10 族金屬、及其組合之化合物及選擇性地磷化合物所組成之群組，將該化合物熱分解成其所對應的金屬氧化物，之後將所得之含浸擔體乾燥及煅燒以提供一種受載觸媒。

13.一種觸媒，其適用在殘渣油烴原料的加氫脫硫反應，該觸媒包含

a)一種煅燒擔體，其包含氧化鈦氧化鋁擠出物，該氧化鈦氧化鋁擠出物係自以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準具有 5 重量%以下氧化鈦之溶膠化共沈澱的氧化鈦氧化鋁粉末所形成；以及

b)至少一種催化劑，其係包含選自由週期表第 6 族金屬、週期表第 9 族金屬、週期表第 10 族金屬、其組合所構成之群組之金屬，及選擇性地磷，

其中該擔體具有下列特徵：

(1)總孔洞體積是在每克 0.5 至 1.1 立方公分內，其係由氮孔隙儀法所測定；

(2)總孔洞體積至少有 70%在直徑 70Å 和 130 Å 之間的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；

(3)總孔洞體積有 5%以下在直徑大於 300 Å 的孔洞，其係由氮孔隙儀法所測定；以及

(4)總孔洞體積有 2%以下在直徑大於 1000 Å 的孔洞，其係由汞滲透孔隙儀法所測定。

14.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中該煅燒擔體包含至少 90 重量%的共沈澱的氧化鈦氧化鋁。

15.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準，存在於該共沈澱的氧化鈦氧化鋁中之氧化鈦的量少於 5 重量%。

16.如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中以氧化鈦氧化鋁的總重量為基準，存在於該共沈澱的氧化鈦氧化鋁中之氧化鈦的量是 0.3 至 4.5 重量%。

17.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中擔體的總孔洞體積中至少有 79%在直徑 70Å 和 130Å 之間的孔洞。

18.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中總孔洞體積中有 0.40%至 1.5%在直徑大於 1000 Å 的孔洞。

19.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中該至少一種催化劑包含選自由鈷、鎳、鉬、及其組合所組成之群組之金屬，及選擇性地磷。

20.如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中以汞滲透孔隙儀法所測定之擔體之孔洞體積和孔徑分布性質係使用

汞孔隙儀在大氣壓力至 4000 巴的壓力下，以 $\theta=140^\circ$ 的接觸角及汞表面張力為 0.49 牛頓/公尺且溫度為 25°C 的條件下測定。

21. 一種殘渣油烴原料的加氫處理方法，該殘渣油烴原料包含硫或微殘碳(MCR)至少其中之一，該方法包括將該殘渣油烴原料與申請專利範圍第 13 項之觸媒在加氫脫硫的製程條件下接觸，產生一種與該殘渣油烴原料相比具有降低硫含量、或降低 MCR 含量、或降低硫含量及 MCR 含量兩者之加氫處理的殘渣油烴餾分。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該殘渣油烴原料與該觸媒係在反應溫度為 300°C 至 450°C 之間，氫氣壓力為 120 巴至 200 巴， H_2 :油的比率在 250 標準升/升至 1400 標準升/升之間，及空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 2.0 小時^{-1} 的條件下接觸。
23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在該加氫處理的殘渣油烴餾分中的殘渣油烴的微殘碳含量並同硫的減少而同時降低。
24. 一種降低殘渣油烴原料之微殘碳含量之方法，其包括將具有微殘碳含量的殘渣油烴原料與申請專利範圍第 13 項之觸媒在加氫脫硫的製程條件下接觸，產生一種殘渣油烴餾分，其與該殘渣油烴原料的微殘碳含量相比，具有降低的微殘碳含量。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該殘渣油烴原料還含有硫，並且其中該殘渣油烴餾分與該殘渣油烴原料相比，具有降低的硫含量。