



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201113362 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：099129140

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 30 日

(51) Int. Cl. : C10G45/08 (2006.01)

C10G47/06 (2006.01)

C10G47/12 (2006.01)

B01J27/049 (2006.01)

(30) 優先權：2009/09/02 法國

09/04162

(71) 申請人：I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72) 發明人：杜巴席爾 娜塔莉 DUPASSIEUX, NATHALIE (FR)；道丹 安瑞 DAUDIN,

ANTOINE (FR)；夏布斯 泰瑞 CHAPUS, THIERRY (FR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 53 頁

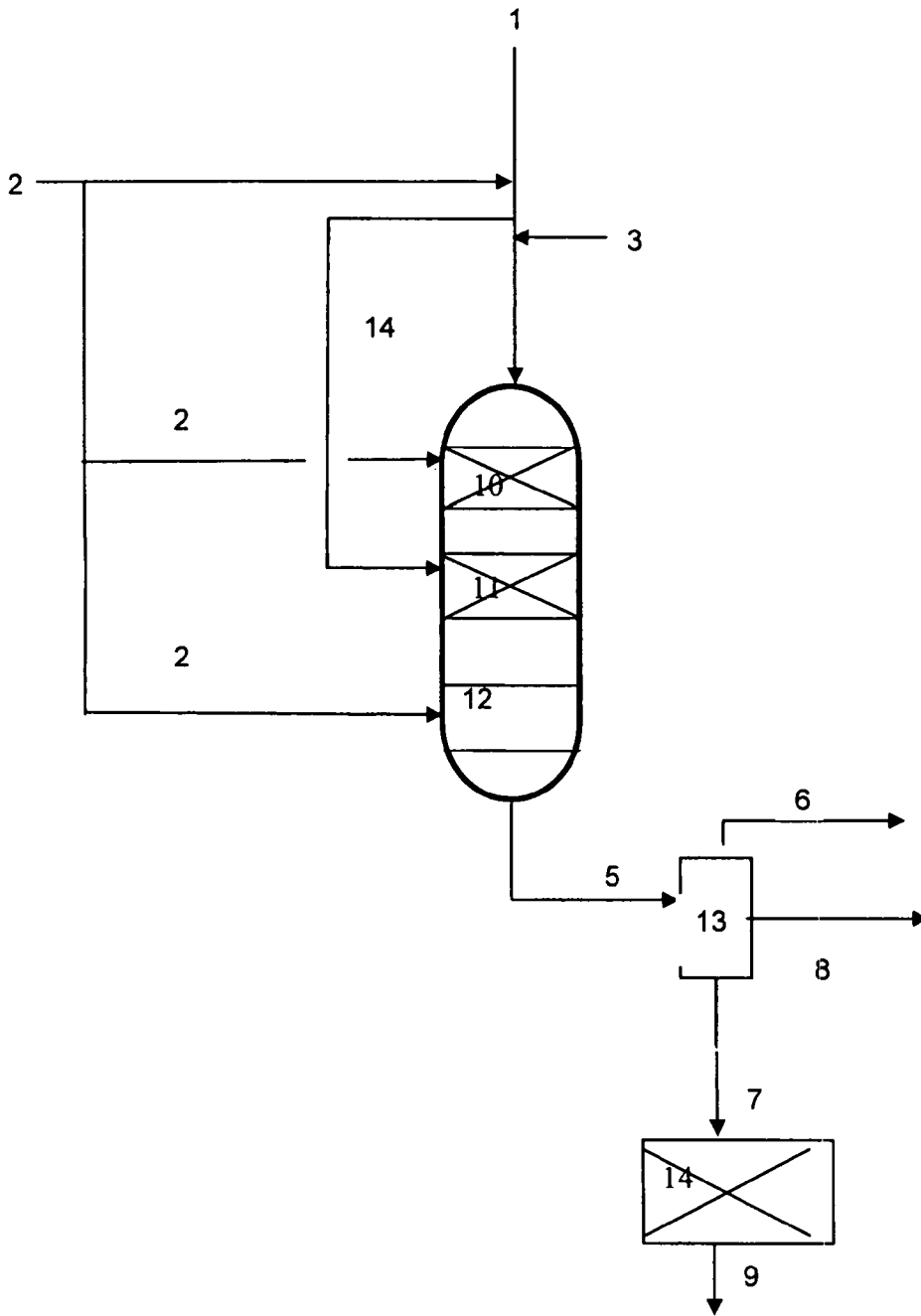
(54) 名稱

利用以鎳及鉬為主之催化劑協同處理可再生能源及石油進料之進料轉化方法

METHOD OF CONVERTING FEEDS FROM RENEWABLE SOURCES IN CO-PROCESSING WITH A PETROLEUM FEED USING A CATALYST BASED ON NICKEL AND MOLYBDENUM

(57) 摘要

本發明係關於協同處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物的加氫處理方法，其用於產生硫含量低於 10 ppm 之燃料基質(煤油及/或汽油)，該方法包含以下階段：a) 第一加氫處理階段，其中該進料穿過至少一個包含至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種 VIB 族元素及至少一種 VIII 族元素構成之活性相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII 族金屬對該(等)VIB 族金屬之原子比率絕對性地大於 0 且小於 0.095，b) 第二加氫處理階段，其中來自該第一加氫處理階段之流出物直接發送至其中，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區。



- 1：自可再生能源獲得之進料
- 2：氫
- 3：石油來源之預熱進料
- 5：管道
- 6：氣態物流
- 7：煙液體流出物
- 8：水
- 9：流出物
- 10：催化區
- 11：第二催化區
- 12：第二催化區
- 13：用於氣體/液體分離及水分離之區
- 14：用於加氫異構化之最後催化區



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201113362 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：099129140

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 30 日

(51) Int. Cl. :

C10G45/08 (2006.01)

C10G47/06 (2006.01)

C10G47/12 (2006.01)

B01J27/049 (2006.01)

(30) 優先權：2009/09/02 法國

09/04162

(71) 申請人：I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72) 發明人：杜巴席爾 娜塔莉 DUPASSIEUX, NATHALIE (FR)；道丹 安瑞 DAUDIN,

ANTOINE (FR)；夏布斯 泰瑞 CHAPUS, THIERRY (FR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 53 頁

(54) 名稱

利用以鎳及鉬為主之催化劑協同處理可再生能源及石油進料之進料轉化方法

METHOD OF CONVERTING FEEDS FROM RENEWABLE SOURCES IN CO-PROCESSING WITH A PETROLEUM FEED USING A CATALYST BASED ON NICKEL AND MOLYBDENUM

(57) 摘要

本發明係關於協同處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物的加氫處理方法，其用於產生硫含量低於 10 ppm 之燃料基質(煤油及/或汽油)，該方法包含以下階段：a) 第一加氫處理階段，其中該進料穿過至少一個包含至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種 VIB 族元素及至少一種 VIII 族元素構成之活性相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII 族金屬對該(等)VIB 族金屬之原子比率絕對性地大於 0 且小於 0.095，b) 第二加氫處理階段，其中來自該第一加氫處理階段之流出物直接發送至其中，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於與石油餾分組合之進料之加氫處理方法，該進料係由自可再生能源且尤其植物或動物來源之油獲得之進料混合物構成，該方法旨在產生汽油燃料基質。本發明係關於可滿足(例如)常壓汽油所需環境規範之方法，該常壓汽油係藉由以下方式來獲得：直接蒸餾原油與自可再生能源獲得之進料之混合物以產生良好品質之汽油及/或煤油燃料，即符合2009規範，即在汽油燃料之情形中具有小於10 ppm之硫及改良之十六烷值。

自可再生能源獲得之進料之加氫處理轉化利用由氫化催化系統促進之複雜反應。該等反應尤其包含：

- 不飽和部分之氫化，
- 根據兩種反應途徑進行去氧：
 - 加氫去氧(HDO)：藉由消耗氫並形成水來消除氧
 - 脫羧/脫羰(DCO)：藉由形成一氧化碳及二氧化碳(CO及CO₂)來消除氧。

本發明係關於處理該等可再生來源之進料與礦物來源之石油餾分之混合物，例如精煉製程中各種來源之汽油。

在加氫處理之作業條件下且利用本發明所用之催化劑可將自可再生能源獲得之進料中所含甘油三酸酯及/或脂肪酸類型之化學結構完全轉化為石蠟類型之烴。原則上，處理此類進料與通常在精煉中所處理石油來源之汽油餾分之混合物具有以下優點：

- 限制與爐系統中可再生進料之預熱相關聯之聚合，「可再生進料及石油進料」混合物之所需溫度係藉由在混合前調節對熱較穩定之石油進料之溫度來獲得。事實上，熟習此項技術者已知，僅提高植物油之溫度($>180^{\circ}\text{C}$)藉由植物油之熱降解或熱氧化極其有利於形成膠或重質聚合物(A. Rosssignol-Castera. 「La thermo-oxydation des huiles végétales」 Institut des corps gras ITERG -2006)。脂肪酸之不飽和部分及痕量金屬(例如 Cu、Fe、Zn、Al)之存在會減弱此現象。該等反應藉由形成環氧橋或藉由雙鍵寡聚(自由基機制)主要產生甘油三酸酯或先前氧化之甘油三酸酯之聚合物(J.L PERRIN 等人「Etude analytique profonde d'huiles chauffées - Techniques analytiques et essais préliminaires」 Revue française des corps gras, 1992, 第32卷, 第4期, 第151至158頁)。該等化合物之製程管理較為麻煩，此乃因其易於阻塞反應器或生成不期望之降解產物。在該製程中，藉由將自可再生能源獲得之進料與石油來源之物流混合且在氫之存在下對該進料進行加熱可避免預熱設備中植物油熱降解之風險。
- 藉由稀釋來降低欲完全在本發明方法之加氫處理階段中處理之進料中之硫、氮及芳香族化合物的含量。事實上，可再生來源之進料通常不含芳香族化合物，且具有低於石油來源且尤其通常在精煉製程

中處理之汽油之進料的硫及氮含量。此使得可顯著放寬該處理所需之作業條件，並減少該階段中氫之消耗。

- 限制與該等植物及/或動物來源進料之加氫處理相關聯之放熱效應。因此，與石油來源部分且尤其汽油進行混合處理使得可更好地管理該放熱效應，並因此保護催化劑，其熱點之形成往往會促進焦炭形成，且因此使性能穩定性降格並縮短循環時間。此外，有利地使用熱梯度將混合物加熱至第二加氫處理階段(其中發生加氫去硫反應)之入口所需之溫度。
- 由於藉由使甘油三酸酯及/或脂肪酸結構氫化形成石蠟類型之煙(特徵為優良十六烷值)而改良所產生全部汽油餾分之品質且尤其十六烷值。
- 增加氫在欲在去氧階段期間處理之混合物中之溶解性。事實上，氫在石油來源之進料中之溶解性高於在僅自可再生能源獲得之進料中之溶解性。因此，藉由將自可再生能源獲得之進料與習用石油進料混合可增加氫在欲加氫處理之混合物中之溶解性且因此限制高壓之應用，該高壓用於增加氫化反應及去氧反應所需之溶液中氫之數量。藉由以該方式控制溶解於液體相中氫之量可促進加氫去氧反應，且限制催化劑上焦炭之形成及含氧化合物之聚合現象。

【先前技術】

專利申請案EP 1,693,432 A1 (Petrobras)闡述允許在單一

加氫處理反應器中對1體積%至75體積%之植物油與99體積%至25體積%之煙之混合物實施加氫轉化之方法，該方法係在4 MPa至10 MPa之壓力下且在加氫處理催化劑存在下在介於320°C與400°C之間之溫度下作業，該加氫處理催化劑包含由VIII族金屬所促進之VIB族過渡金屬之硫化物。相對於藉由直接處理石油基質所獲得之性質，該方法之益處係增加十六烷值並降低藉由與植物油混合所產生之密度。此外，相對於彼等藉由僅處理植物油所獲得之流出物，將煙進料與植物油混合使得可改良所獲得流出物之低溫性質。

專利FR2904324(全部)闡述在NiMo、NiW、CoMo、Pt、Pd類型之催化劑上催化加氫處理汽油類型之石油來源之進料之方法的類似應用，其中以30 wt.%之最大含量納入動物油或脂肪。

然而，該等應用具有若干缺點。第一個缺點係應用單一階段來協同處理植物油及石油基質。事實上，此對上述加氫處理催化劑之最佳作業具有限制性，其必須同時達成去氧反應及加氫去硫反應。因在所述壓力及溫度條件下該類催化劑上所促進之脫羧反應/脫羧反應(藉由形成一氧化碳及二氧化碳來消除可再生來源之進料之氧)而形成之副產物一氧化碳及二氧化碳會不利地影響該等專利中所用催化劑之活性及穩定性。事實上，熟習此項技術者熟知該等分子分別對於加氫處理催化劑之失活及抑制效應(US 2003/0221994)。此外，該等文獻(EP 1,693,432 A1及

FR2904324)中所述之應用將導致精煉者以大量催化劑且以較高溫度來作業以滿足現行規範。此將導致用於維持高溫之設施過度消耗並加速催化劑老化。考慮到加載及卸載作業之成本、催化劑原材料及其再循環之價格，對於精煉者而言重要的是，使單元之循環時間及因此加氫處理催化劑之工作壽命最大化以獲得滿足規範之燃料。

另外，專利申請案 WO 08/084145 提出在包含兩個具有中間汽提之串聯單元之加氫處理方法中利用協同處理自植物或動物來源之油及自蒸餾或轉化單元獲取之石油基質所形成之混合物以直接產生尤其在硫含量、密度及低溫度穩定性性質方面符合規範之汽油燃料基質。更具體而言，第一單元專用於混合在一起的植物或動物來源油之加氫去氧反應，同時對烴進料進行預處理，而第二單元之作用為更絕對性地促進加氫去硫。中間汽提使得可在最終去硫階段之前去除自加氫處理甘油三酸酯所產生的一氧化碳、二氧化碳及水，該等甘油三酸酯構成第一催化劑床上之植物或動物來源之油。然而，中間汽提之安裝係昂貴的，此乃因其需要額外的資金支出及對該等氣體進行更複雜的管理。此外，該應用之主要缺點仍係與一氧化碳及二氧化碳之存在相關聯之腐蝕之控制。就在甘油三酸酯之脫羧及脫羧所產生之 CO 及 CO₂ 之情況下協同處理應用所需之特殊材料而言，投資極高。

協同處理石油進料及自可再生能源獲得之進料之利用具有巨大的工業需求，但同時應限制資金支出、與催化劑失

活及單元因腐蝕而劣化相關聯之作業成本。為了克服該等缺點，因此本發明者致力於發現方法，其能夠降低在自可再生能源獲得之進料及石油來源之進料之協同處理作業期間存在的一氧化碳及二氧化碳，同時產生優良品質之汽油及/或煤油部分。

本發明方法包括將自可再生能源獲得之進料與通常在精煉中處理之石油部分混合。由於對自可再生能源獲得之進料中所含之甘油三酸酯及/或脂肪酸結構實施轉化所需條件通常比彼等對石油來源之部分及較佳汽油餾分實施深去硫所需條件更溫和，因此將總進料發送至第一加氫處理反應區中，其中主要實施甘油三酸酯(構成自可再生能源獲得之進料)之脂肪酸鏈之不飽和部分的氫化反應以及去氧反應及較佳加氫去氧(HDO)反應。

隨後將離開該第一反應區之液體及氣態流出物進給至第二催化區中，該第二催化區意欲用於該流出物之加氫處理，即用於芳香族化合物之加氫去硫、加氫去氮及氫化，以使得流出物滿足所需環境規範，即低於10重量ppm之硫。較佳地，該第二催化區基本上意欲用於所存在任何含硫化合物之加氫去硫。因此，該第一催化區中在去氧反應期間產生的一氧化碳(CO)及二氧化碳(CO₂)之存在會毒害深加氫去硫中習用之加氫處理催化劑。吾人發現藉由在第一催化區中使用特定催化劑可極大地促進加氫去氧途徑(HDO)之精煉製程，從而顯著降低CO及CO₂之產生，且因此避免在第二催化區發生加氫處理反應之顯著抑制。

應用在第一加氫處理階段中使用有利於HDO途徑之特定氫化及加氫去氧催化劑及隨後在第二加氫處理階段中使用習用加氫去硫催化劑之該順序由於不存在第一階段中所形成之CO及CO₂且相對於基於習用加氫處理催化劑之應用而使得可：

- 避免在第二階段中HDS中之活性損失。
- 避免腐蝕現象，從而使得可更容易地使用現有精煉單元。事實上，CO及CO₂之存在將意味著使用更昂貴之抗腐蝕材料，且可能顯著改變精煉中之現有單元，並因此需要增加總投資。
- 改良燃料基質之產率，此乃因加氫去氧途徑(HDO)之優良選擇性使得可形成碳原子數與存在於可再生能源之進料中之脂肪酸鏈相同之石蠟。
- 降低用於純化再循環氣體之區段之尺寸。事實上，在存在第一反應區中所形成之CO及CO₂時，將需要一方面增加用胺洗滌以純化再循環氣體之區段之尺寸以便去除H₂S以及CO₂，且另一方面提供甲烷化或水氣體轉移區段用於去除不能藉由用胺洗滌來處理之CO。

【發明內容】

更確切而言，本發明係關於協同處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物的加氫處理方法，其用於產生硫含量低於10 ppm之燃料基質(煤油及/或汽油)，該方法包含以下階段：

- a) 第一加氫處理階段，其中該進料穿過至少一個包含

至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成之活性相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率絕對性地大於0且小於0.095，

- b) 第二加氫處理階段，其中來自該第一加氫處理階段之流出物直接發送至其中，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區。

較佳地，發送來自第一加氫處理階段之流出物而無中間分離階段且極佳地，無中間汽提階段。

【實施方式】

根據本發明，該加氫處理方法處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物用於產生燃料基質。

以本發明加氫處理方法處理之石油進料有利地係中間蒸餾物類型之進料。在本發明說明書之含義內，術語中間蒸餾物表示沸點在約130°C至約410°C、通常約140°C至約375°C及(例如)約150°C至約370°C之範圍內且含有至少0.01 wt.%之硫之煙部分。中間蒸餾物進料亦可包含汽油或柴油，或可以該等名稱之一命名。來自直接蒸餾或自催化裂解(LCO)或自另一轉化方法(殘餘物之焦化、減黏裂化、加氫轉化等)獲得之汽油構成本發明方法之典型進料之一部分。較佳地，石油進料選自包含以下之群：來自直接蒸餾之常壓汽油、自轉化製程獲得之汽油(例如彼等自焦化、

固定床加氫轉化(例如彼等來自由本申請者研發的用於處理重質部分之HYVAHL®製程者)或用於流化床加氫處理重質部分之製程(例如彼等來自H-OIL®製程者)獲得之汽油)或用溶劑(例如用丙烷、丁烷或戊烷)去瀝青之油，該等油係自對直接蒸餾之真空殘餘物或自用於轉化重質進料之製程(例如HYVAHL®及H-OIL®)獲得之殘餘物實施去瀝青來獲得。該等進料亦可有利地藉由將該等各部分混合來形成。其亦可有利地含有蒸餾曲線為約100°C至約370°C之輕質汽油或煤油餾分。其亦可有利地含有在潤滑油製造中獲得之芳香族提取物及石蠟。

用於本發明中的自可再生能源獲得之進料有利地選自植物或動物來源之油及脂肪、或該等進料之混合物，該等進料含有甘油三酸酯及/或游離脂肪酸及/或酯。植物油可有利地係完全或部分地未經精煉或經精煉的，且可自以下植物獲得：油菜、向日葵、大豆、棕櫚、卷心棕櫚、橄欖、椰子、麻風樹，該列表不具有限制性。來自藻類或魚類之油亦適宜。該等油亦可自經基因改造之有機體獲得。動物脂肪有利地選自豬脂或脂肪，其由來自食品工業或自餐飲業獲得之殘餘物構成。該等進料基本上含有甘油三酸酯類型之化學結構，熟習此項技術者藉由名稱脂肪酸三酯以及游離脂肪酸亦熟知該等結構。因此，脂肪酸三酯係由三條具有甘油根之酯化脂肪酸鏈構成。該等呈三酯形式或呈游離脂肪酸形式之脂肪酸鏈中每條鏈具有許多不飽和部分(亦稱為每條鏈中碳-碳雙鍵之數量)，其通常包含介於0與3

之間個，但其尤其對於自藻類獲得之油而言可更高，該等自藻類獲得之油每條鏈通常具有5至6個許多不飽和部分。因此，用於本發明中的存在於自可再生能源獲得之進料中之分子具有許多不飽和部分，以每分子甘油三酸酯表示，其有利地包含介於0與18之間個不飽和部分。在該等進料中，以每條烴脂肪鏈中不飽和部分之數量表示之不飽和度有利地包含介於0與6之間個不飽和部分。自可再生能源獲得之進料具有0至600、通常5至200之碘值及5%至20%且較佳8%及13%之氧含量。自可再生能源獲得之進料可具有介於1重量ppm與500重量ppm之間之氮含量。

習用石油進料與可再生能源之進料之混合物可有利地由以下構成：1 wt.%至99 wt.%之石油基質與99 wt.%至1 wt.%之植物或動物來源之油及較佳60 wt.%至99 wt.%之習用石油進料與1 wt.%至40 wt.%之植物或動物來源之油及極佳70 wt.%至99 wt.%之習用石油進料與1 wt.%至30 wt.%之植物或動物來源之油。

根據本發明所產生之汽油基質具有優良品質：

- 其具有低硫含量，即低於10重量ppm，且二芳香族化合物+之含量低於2 wt.%。
- 其具有高於51、較佳高於55之優良的十六烷值。
- 其具有良好的低溫穩定性之性質。
- 所得密度較低，通常介於825 kg/m³與845 kg/m³之間。

根據本發明，加氫處理方法在第一加氫處理階段中使用石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物，

其中該進料穿過至少一個包含至少一種特定催化劑之第一固定床催化區，以實施甘油三酸酯(構成自可再生能源獲得之進料)之脂肪酸鏈之不飽和部分的氫化反應以及去氧反應且較佳加氫去氧(HDO)反應，隨後將來自第一加氫處理階段之流出物直接發送至第二加氫處理階段，且較佳無中間分離階段且極佳無中間汽提階段，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區以較佳實施加氫去硫。

在加氫處理(HDT)期間，使由石油進料與至少一種可再生能源之進料之混合物所構成之總進料經受以下反應：

- 構成自可再生能源獲得之進料之甘油三酸酯及酯之脂肪酸不飽和鏈的不飽和部分之氫化反應。

- 去氧反應，其可分為：

- 脫羧反應，其代表自羧基去除氧及碳形成一氧化碳(CO)之所有反應。

- 脫羧反應，其代表自羧酸基團去除羧基形成二氧化碳(CO₂)之所有反應

- 加氫去氧(HDO)反應，其對應於在氫存在下形成水之反應。

- 加氫去硫(HDS)反應，其表示自石油進料去除硫產生H₂S之反應。

- 加氫去氮(HDN)反應，其表示自石油進料去除氮產生NH₃之反應。

- 芳香族化合物之氫化反應，其表示石油進料中之芳

香族化合物向環烷及環烷芳香族化合物之轉化。

各階段可包含一或多個反應器及一或多個催化區(或床)。因此，可調適各單元及/或區中之處理條件以將不同單元及/或區中發生之反應分開。因此，自可再生能源獲得之進料與煙之混合物之加氫處理可在低於芳香族化合物之加氫處理反應、加氫去硫反應、加氫去氮反應及氫化反應之溫度及壓力下實施。

階段1)-總進料之加氫處理

有利地將較佳為熱的可再生能源之進料及石油進料混合。

較佳地，藉由添加先前加熱之石油進料來調節本發明方法之第一加氫處理階段a)之第一催化區入口處之物流的溫度條件。進入第一加氫處理階段a)之第一催化區之物流(該物流係由自可再生能源獲得之進料及石油進料之混合物構成)的溫度有利地介於150°C與260°C之間且較佳介於180°C與220°C之間且極佳介於180°C與210°C之間。該進入物流之該等溫度條件可起始自可再生能源獲得之進料中所含甘油三酸酯之不飽和部分的氫化反應，同時可控制該等反應之放熱效應。因此，該進入物流與離開第一催化區之流出物之間的溫度變化經有利地限制以使得離開第一催化區之流出物之溫度有利地介於280°C與370°C之間、較佳介於280°C與330°C之間且最佳高於300°C。

因此，該原理使得可在低溫下在第一加氫處理階段a)之第一催化區頂部作業且因此達成該反應區之平均溫度程度

之總體降低，從而促進加氫去氧反應並因此提高汽油基質之產率。

在第一加氫處理階段a)使用一個以上催化區且較佳至少兩個催化區時之情形中，較佳藉由使用以下物流，進入及離開第一催化區後之催化區之物流的溫度係在針對第一催化區所界義之範圍內：

- 由可再生能源之進料或由石油進料及至少一種可再生能源之進料之混合物構成之總進料構成之物流，
- 或加氫處理階段a)或b)之經加氫處理流出物之物流，其再循環比率介於1:10與8:1之間，

該物流之溫度介於20°C與100°C之間，此使得可管理各催化區中之放熱效應及因此溫度升高。

可藉由熟習此項技術已知之任一手段對至少含有石油進料之進料進行預熱，之後將其進給至第一加氫處理階段中。不受本發明範圍限制，可提及熱交換器及/或預熱爐之應用。

可在精煉製程中之各點處將自可再生能源獲得之進料與石油進料混合。

第一種可能性包括使石油進料在氫存在下穿過進料-流出物交換器且隨後穿過預熱爐來預熱，然後注入自可再生能源獲得之進料。

第二種方法包括藉由使石油進料穿過進料-流出物交換器來預熱該石油進料，然後在氫存在下將石油進料與自可再生能源獲得之進料混合，該流出物係來自第一區。在該

情形中，石油進料及自可再生能源獲得之進料可視情況藉由穿過預熱爐來完成混合。

最後，可在加熱前在氫存在下將自可再生能源獲得之進料與石油進料混合，在此情形中，該混合物之溫度首先藉由穿過進料-流出物交換器且隨後視情況穿過預熱爐而增加。

亦可在引入氫之前或之後將該等進料混合。較佳地，在進料-流出物交換器之前，在預熱爐之前或在進入反應器之前在氫存在下，將自可再生能源獲得之進料與石油進料混合。極佳地，在將石油進料之溫度提高至少一個加熱階段後在氫存在下，將自可再生能源獲得之進料與石油進料混合。

在第二加氫處理階段b)使用一個以上催化區且較佳至少兩個催化區時之情形中，可有利地在該第二加氫處理階段b)之各催化區中注入石油進料。

習用石油進料與可再生能源之進料之混合物可有利地由以下構成：1 wt.%至99 wt.%之石油基質與99 wt.%至1 wt.%之可再生能源之進料及較佳60 wt.%至99 wt.%之習用石油進料與1 wt.%至40 wt.%之可再生能源之進料及極佳70 wt.%至99 wt.%之習用石油進料與1 wt.%至30 wt.%之可再生能源之進料。

根據第一較佳實施例，在習用石油進料與可再生能源之進料之混合物係由60 wt.%至99wt.%之習用石油進料與1 wt.%至40 wt.%之可再生能源之進料及極佳70 wt.%至99

wt.%之習用石油進料與1 wt.%至30 wt.%之可再生能源之進料構成時之情形中，管理加氫去氧反應之放熱效應無需使自本發明方法產生之經加氫處理之液體之流出物再循環。

事實上，由於總進料中不飽和部分之氫化反應及自可再生能源獲得之進料部分之去氧反應之放熱效應所釋放之熱，使得來自第一加氫處理階段a)之流出物(其構成第二加氫處理階段b)之進料)有利地達到進入第二加氫處理階段b)所需之溫度(即介於280°C與370°C之間、較佳介於280°C與330°C之間且更佳高於300°C之溫度)，從而尤其允許加氫去硫反應，而無需經加氫處理之液體流出物之任何再循環。此外，此使得可避免超過導致在第一去氧階段中形成焦炭之風險之溫度，即高於350°C之溫度。

根據第二較佳實施例，在習用石油進料與可再生能源之進料之混合物係由40 wt.%至99 wt.%之可再生能源之進料與1 wt.%至60 wt.%之石油基質構成時之情形中，以有利地包含介於1:10與8:1之間之再循環比率使自本發明方法產生之經加氫處理之液體流出物再循環以便管理不飽和部分之氫化反應及自可再生能源獲得之進料之去氧反應的放熱效應。該應用亦旨在維持溶解於液相中之氫量，以促進加氫去氧反應，限制催化劑上形成焦炭及含氧化合物之聚合現象。所用再循環之量使得在氫化反應及去氧反應期間所釋放之熱意味著在第一加氫處理階段a)之出口處，該加氫去氧階段不超過進入第二加氫處理階段b)所需之溫度，即介

於280°C與370°C之間、較佳介於280°C與330°C之間且更佳高於300°C之溫度，從而尤其允許加氫去硫反應。

在該第二較佳實施例中且在第一加氫處理階段使用一個以上催化區且較佳至少兩個催化區時之情形中，在介於20°C與100°C之間之溫度下，注入由可再生能源之進料或由石油進料與至少一種可再生能源之進料之混合物構成之總進料構成之物流亦可在第一加氫處理階段a)之第一催化區後之各催化區中有利地實施，以便管理不同催化區中之放熱效應及因此溫度之升高。

因此，進入第一加氫處理階段a)中之第一催化區後之各催化區之物流的溫度總是有利地介於150°C與260°C之間且較佳介於180°C與220°C之間且極佳介於180°C與210°C之間。

有利地，在第一加氫處理階段a)之前，總進料可經預處理或預精煉以便藉由適當處理來去除天然存在於可再生能源之進料中之污染物，例如鹼金屬、鹼土金屬及過渡金屬以及氮。適當處理可係(例如)熟習此項技術者所熟知之熱及/或化學處理且較佳應用保護床，其有利地位於相同反應器中或不同於本發明方法之加氫處理階段所用者之反應器中。用於該保護床之催化劑為熟習此項技術者所熟知。

根據本發明，使視情況經預先預處理之總進料經受第一加氫處理階段a)，其中該進料穿過至少一個包含至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成之活性

相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率絕對性地大於0且小於0.095。

「活性相」係含有一或多種呈金屬族之硫化物形式之相，在本發明情形中，第一加氫處理階段a)中所用催化劑之活性相係由至少一種VIB族元素之硫化物及至少一種VIII族元素之硫化物構成。

根據本發明，本發明方法中所用催化劑可受到負載，即，其具有選自包含以下之群之非晶形礦物載體：氧化鋁、二氧化矽、鋁矽酸鹽、氧化鎂、黏土及該等礦物中至少兩者之混合物。該載體亦可有利地含有其他化合物，例如選自包含以下之群之氧化物：氧化硼、氧化鋇、二氧化鈦、磷酸酐。

較佳地，非晶形礦物載體係氧化鋁載體(η 、 δ 或 γ)。

根據本發明，該本發明方法中所用催化劑可另外係本體催化劑，即未經負載之催化劑。

根據本發明方法，該呈負載或本體形式之催化劑之活性相係由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成，該VIB族元素選自鉬及鎢且較佳地，該VIB族元素係鉬且該VIII族元素選自鎳及鈷且較佳地，該VIII族元素係鎳。

根據本發明方法，該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率絕對性地大於0且小於0.095，較佳介於0.01與0.08之間，較佳介於0.01與0.05之間且極佳介於0.01與0.03之間。

較佳地，VIB族金屬係鉬且VIII族金屬係鎳且VIII族金

屬對VIB族金屬之原子比率(即原子比率Ni/Mo)絕對性地大於0且小於0.095，較佳介於0.01與0.08之間，較佳介於0.01與0.05之間且極佳介於0.01與0.03之間。

在該催化劑呈負載形式時之情形中，VIB族元素之氧化物含量相對於該催化劑之總重量有利地介於1 wt.%與30 wt.%之間，較佳介於10 wt.%與25 wt.%之間，極佳介於15 wt.%與25 wt.%之間且甚至更佳介於17 wt.%與23 wt.%之間，且VIII族元素之氧化物含量相對於該催化劑之總重量有利地絕對性地大於0%且小於1.5 wt.%，較佳介於0.05 wt.%與1.1 wt.%之間，極佳介於0.07 wt.%與0.65 wt.%之間且甚至更佳介於0.08 wt.%與0.36 wt.%之間。

在本發明範圍內，就含量為1 wt.%之氧化鉬而言，原子比率Ni/Mo等於0.01之最小值對應於50重量ppm之鎳含量，其可藉由ICP(感應耦合電漿)之元素分析之一般技術來檢測，鎳之該等檢測限值大約為1 ppm。

在該催化劑呈本體形式之情形中，VIB族及VIII族元素之氧化物含量係藉由根據本發明所界定該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率來界定。

就絕對性地大於0且小於0.095之該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率而言，以VIB族元素之氧化物當量計，VIB族元素之含量有利地大於95.3%且絕對性地低於100 wt.%，且以VIII族元素之氧化物當量計，VIII族元素之含量係有利地絕對性地大於0且小於4.7 wt.%。

就介於0.01與0.08之間之該(等)VIII族金屬對該(等)VIB

族金屬之原子比率而言，以VIB族元素之氧化物當量計，VIB族元素之含量有利地介於96 wt.%與99.4 wt.%之間，且以VIII族元素之氧化物當量計，VIII族元素之含量有利地介於0.6 wt.%與4 wt.%之間。

就介於0.01與0.05之間之該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率而言，以VIB族元素之氧化物當量計，VIB族元素之含量有利地介於97.4 wt.%與99.4 wt.%之間，且以VIII族元素之氧化物當量計，VIII族元素之含量有利地介於0.6 wt.%與2.6 wt.%。

就介於0.01與0.03之間之該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率而言，以VIB族元素之氧化物當量計，VIB族元素之含量有利地介於98.4 wt.%與99.4 wt.%之間，且以VIII族元素之氧化物當量計，VIII族元素之含量有利地介於0.6 wt.%與1.6 wt.%。

本發明方法中所用催化劑亦可有利地含有至少一種摻雜元素以達成高度轉化，同時維持加氫去氧(HDO)反應途徑之選擇性。因此，在該催化劑呈本體形式時之情形中之活性相及/或在該催化劑呈負載形式時之情形中之載體亦可有利地含有至少一種選自磷、氟及硼之摻雜元素且較佳地，該摻雜元素係磷。熟習此項技術者已知該等元素對催化活性具有間接效應：使硫化物活性相更好地分散並增加催化劑之酸性，從而有利於加氫處理反應(Sun等人，Catalysis Today 86(2003) 173)。

可將該摻雜元素引入基質中或者可將其沈積於載體上。

有利地，亦可將矽單獨或與磷及/或硼及/或氟一起沈積於載體上。

摻雜元素、較佳磷之含量相對於催化劑之總重量有利地絕對性地係大於1%且小於8 wt.%之氧化物 P_2O_5 且較佳大於1.5%且小於8%且極佳大於3%且小於8 wt.%。

出於上述原因，在本發明方法中使用上述催化劑使得可藉由限制脫羧/脫羰反應來限制一氧化碳之形成。

在本發明範圍內，因此可在第一加氫處理階段a)中獲得加氫去氧(HDO)之選擇性，其有利地大於或等於90%且較佳大於或等於95%且較佳大於或等於96%。

在第一加氫處理階段a)中，自可再生能源獲得之進料之脫羧/脫羰的選擇性係有利地限定在至多10%，且較佳限定在至多5%且更佳限定在至多4%。

如下計算加氫去氧(HDO)之選擇性：

使用 R_{DCO} 來表示自給定可再生能源獲得之進料之 $CO+CO_2$ 的理論產率，其係完全根據脫羧(DCO)途徑來進行轉換，且以相對於該進料之重量%來表示，並且使用 R 來表示在對自純淨可再生能源獲得之進料實施加氫處理期間以實驗方式所獲得 $CO+CO_2$ 之產率，則 S_{HDO} 藉由以下簡單公式定義為HDO之選擇性。

$$S_{hydro}=100*(R_{DCO}-R)/R_{DCO}$$

因此，已顯示可控制自可再生能源獲得之進料之加氫去氧反應的選擇性並使脫羧/脫羰反應最小化，該等脫羧/脫羰反應與活性相之性質有關且更具體而言與該活性相之該

(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率有關。

令人驚奇的是，使用具有該活性相之該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率之催化劑且尤其使用絕對性地大於0且小於0.095之Ni/Mo原子比率使得可控制並增加加氫去氧反應之選擇性並且因此限制脫羧/脫羰反應且因此限制因形成碳氧化物所致之缺點。

此外，即使加氫去氧反應仍係主要反應，增加VIII族元素且尤其鎳之含量亦往往會促進脫羧/脫羰反應。因此，據顯示，尤其當原子比率Ni/Mo之值介於0.01與0.03之間時，加氫去氧之選擇性最佳。

在本發明方法中使用負載型催化劑時之情形中，可藉由熟習此項技術者已知之任一方法(例如共混合或乾燥浸漬)在該催化劑上引入氫化功能，且隨後根據熟習此項技術者已知之方法實施原位或離位硫化。在本發明方法中使用本體催化劑時之情形中，該催化劑係根據熟習此項技術者已知之方法(例如金屬硫鹽之分解)來製備。

在第一加氫處理階段a)包含至少兩個催化區時之情形中，該等催化區可使用可相同或不同之催化劑，且較佳地，該等催化劑係相同的。

因此，在第一加氫處理階段a)中使用此一催化劑使得可獲得加氫去氧(HDO)反應之高選擇性並且使得可限制脫羧/脫羰(DCO)反應且因此限制因形成碳氧化物所致之缺點。

此外，協同處理自可再生能源獲得之進料與石油進料使得可在甘油三酸酯之脂肪酸鏈之不飽和部分的氫化反應

及HDO反應期間更好地控制放熱效應。此使得可限制再循環之使用。此外，有利地使用熱梯度使第一加氫處理階段之流出物(其構成第二加氫處理階段之進料)達成進入第二加氫處理階段且尤其允許起始加氫去硫反應所需之溫度。因此，構成第二加氫處理階段b)之進料的第一加氫處理階段a)之流出物之溫度有利地介於280°C與340°C之間且較佳介於280°C與320°C之間且較佳高於300°C之溫度，從而尤其允許加氫去硫反應。

第一加氫處理階段a)有利地在以下條件下作業：介於120°C與450°C之間、較佳介於120°C與350°C之間、較佳介於150°C與320°C之間且甚至更佳介於180°C與310°C之溫度；介於1 MPa與10 MPa之間、較佳介於1 MPa與6 MPa之間之壓力；介於0.1 h⁻¹與10 h⁻¹之間且較佳介於0.2 h⁻¹與5 h⁻¹之間之每小時空間速度；及介於50 Nm³氫/m³進料與3000 Nm³氫/m³進料之間、較佳介於70 Nm³氫/m³進料與2000 Nm³氫/m³進料之間且較佳介於150 Nm³氫/m³進料與1500 Nm³氫/m³進料之間的氫/進料比率。

本發明方法提供以逆流形式對第一反應器實施作業以引入氫之選擇，以限制因產生水及所形成之水及丙烷對氫之稀釋而造成的對加氫去氧之第一階段中催化系統之抑制。事實上，由於其係固定床製程，因此朝向反應器底部產生的氣體具有濃度梯度。以逆流形式引入氫藉由增加H₂/HC比率使得催化劑具有更佳的活性。

因此，第一加氫處理階段a)有利地主要係甘油三酸酯之

脂肪酸鏈之不飽和部分的氫化場所及可再生能源之進料之加氫去氧場所。

第二加氫處理階段b)主要進行芳香族化合物之加氫去硫、加氫去氮及氫化反應且主要進行石油進料之加氫去硫反應。

第二加氫處理階段b)(稱為加氫去硫階段)在比第一加氫處理階段a)(稱為加氫去氧區)更苛刻之條件下作業。
階段2)來自第一加氫處理階段之流出物之加氫處理

隨後將自加氫處理階段a)獲得之加氫去氧流出物直接發送至第二加氫處理階段，且較佳無中間分離階段且較佳無中間汽提階段。

由於加氫處理階段a)中之溫度梯度而使得構成第二加氫處理階段b)之進料的第一加氫處理階段a)之流出物以有利地介於280°C與370°C之間、較佳介於280°C與330°C之間且更佳高於300°C之溫度離開該第一階段且隨後直接注入至少一個且較佳至少兩個包含至少一種加氫處理催化劑之催化區。

因此，有利地使用熱梯度將第一加氫處理階段a)之流出物加熱至進入第二加氫處理階段b)且尤其允許起始加氫去硫反應所需之溫度。

本發明方法之第二加氫處理階段b)中所用加氫處理催化劑有利地包含氫化-脫氫功能及載體。較佳地，該載體選自包含以下之群：氧化鋁、二氧化矽、鋁矽酸鹽、氧化鎂、黏土及該等礦物中至少二者之混合物。該載體亦可有

利地含有其他化合物及(例如)選自包含以下之群之氧化物：氧化硼、氧化鋯、二氧化鈦、磷酸酐。較佳地，該載體係由氧化鋁且極佳 η 、 δ 或 γ 氧化鋁構成。

本發明方法之第二加氫處理階段b)中所用催化劑之該氫化功能有利地包含至少一種VIII族金屬及/或至少一種VIB族金屬。

較佳地，該催化劑有利地包含至少一種選自鎳及鈷之VIII族金屬及至少一種選自鉬及鎢之VIB族金屬。

較佳地，VIII族元素係鎳且VIB族元素係鉬且該催化劑包含介於0.5 wt.%與10 wt.%之間且較佳介於1 wt.%與5 wt.%之間之氧化鎳含量及介於1 wt.%與30 wt.%之間且較佳介於5 wt.%與25 wt.%之間之三氧化鉬含量且係在氧化鋁非晶形礦物載體上，該等百分比係以相對於催化劑之總重量之wt.%來表示。

較佳地，第二加氫處理階段b)中所用加氫處理催化劑之Ni/Mo原子比率大於0.1。

本發明方法之第二加氫處理階段b)中所用之該催化劑亦可有利地含有至少一種選自磷及硼之元素。可有利地將該元素引入基質中或較佳地沈積於載體上。有利地，亦可將矽單獨或與磷及/或硼及/或氟一起沈積於載體上。

該元素之氧化物之重量含量一般有利地低於20%且較佳低於10%且其一般有利地係至少0.001%。

本發明方法之第二加氫處理階段b)中所用催化劑之金屬有利地係金屬硫化物或金屬相。

在第二加氫處理階段b)包含至少兩個催化區時之情形中，該等催化區可使用可相同或不同之催化劑。

加氫處理階段b)有利地在以下條件下作業：介於250°C與450°C之間且較佳介於300°C與400°C之間之溫度；0.5 MPa至30 MPa(較佳介於1 MPa與25 MPa之間)之總壓力；0.1 h⁻¹至20 h⁻¹(較佳介於0.2 h⁻¹與4 h⁻¹之間)之每小時空間速度；以每體積液體進料之氫體積(在常溫常壓條件下量測)表示之氫/進料比率(通常為50 NI/l至2000 NI/l)。

為了產生具有改良性質之汽油燃料，隨後根據以下可選階段對煙流出物進行處理：

隨後使自本發明方法所產生之經加氫處理流出物經受至少一個分離階段且較佳氣體/液體分離階段，之後視情況分離水與至少一種液體煙基質，該等階段係可選的，且可以相對於彼此之任一順序來實施。

較佳地，首先使自本發明方法所產生之經加氫處理流出物經受氣體/液體分離階段。該階段之目的係將氣體與液體分離，且尤其回收富氫氣體，該等富氫氣體亦可含有諸如H₂S、痕量CO及CO₂及丙烷等氣體及至少一種液體流出物，且該等氣體亦可有利地藉由熟習此項技術者已知之方法來純化。

較佳地，隨後對自前述可選氣體/液體分離所產生之液體流出物實施至少一些且較佳全部所形成水與至少一種液體煙基質之分離，水係在加氫去氧反應期間產生，該加氫去氧反應係在本發明方法之第一加氫處理階段a)期間發生。

該階段之目的係將水與液體烴流出物分離。去除水意指去除加氫去氧(HDO)反應所產生之水。較完全或較不完全的去除水有利地隨本發明方法之下一可選階段中所用加氫異構化催化劑之耐水性而變。可藉由熟習此項技術者已知之任何方法及技術來去除水，例如乾燥、通過乾燥劑、閃蒸、溶劑萃取、蒸餾及傾析或該等方法中至少兩者之組合。

在習用石油進料與可再生能源之進料之混合物係由40 wt.%至99 wt.%之可再生能源之進料及1 wt.%至40 wt.%之石油基質構成時之情形中，可將至少一部分經加氫處理之液體流出物(已視情況實施去除水之階段)有利地再循環至加氫處理階段a)第一催化區後之各催化區頂部及/或第二加氫處理階段b)之各催化區頂部。

較佳地，已出於降低雜質(在分離階段時自氣態流出物中存在之反應所產生)濃度之目的對可選分離階段之至少一部分富氫氣態流出物實施純化處理，可有利地將其在與來自分離階段之至少一部分經加氫處理之液體流出物混合(在預期使經加氫處理之液體流出物再循環時之情形中)後或分開注入加氫處理階段a)及b)之各催化區頂部。

分離階段可藉由熟習此項技術者已知之任一方法來有利地實施，例如一或多個高壓及/或低壓分離器、及/或高壓及/或低壓蒸餾及/或汽提階段之組合。

階段3): 經加氫處理流出物之加氫異構化

自本發明方法所產生之經加氫處理之液體流出物基本上

係由正構石蠟構成，可將其納入汽油池中。為了改良該經加氫處理之液體流出物之低溫性質，需要加氫異構化階段來將正構石蠟轉換為具有較佳低溫性質之具支鏈石蠟。

隨後，在選擇性加氫異構化催化劑存在下，使經加氫處理之液體流出物之至少一部分且較佳其全部(已視情況實施上述分離階段)經受可選加氫異構化階段。

有利地，在單獨分離器中實施加氫異構化階段。所用加氫異構化催化劑有利地係雙功能類型，即，其具有氫化/脫氫功能及加氫異構化功能。

該加氫異構化催化劑有利地包含至少一種VIII族金屬及/或至少一種VIB族金屬(起加氫脫氫功能)及至少一種分子篩或非晶形礦物載體(起加氫異構化功能)。

該加氫異構化催化劑有利地包含至少一種較佳選自鉑或鈀之VIII族貴金屬(其還原形式具有活性)或至少一種較佳選自鉬或鎢之VIB族金屬與至少一種較佳選自鎳及鈷之VIII族基底金屬(較佳以其硫化物形式使用)之組合。

較佳地，該加氫異構化催化劑包含至少一種較佳選自鉬或鎢之VIB族金屬與至少一種較佳選自鎳及鈷之VIII族基底金屬(較佳以其硫化物形式使用)之組合。極佳地，VIB族元素係鉬且VIII族基底金屬係鎳。

在加氫異構化催化劑包含至少一種VIII族貴金屬時之情形中，加氫異構化催化劑中貴金屬之總含量相對於成品催化劑有利地介於0.01 wt.%與5 wt.%之間、較佳介於0.1 wt.%與4 wt.%之間且極佳介於0.2 wt.%與2 wt.%之間。

較佳地，加氫異構化催化劑包含鉑或鈀且更佳地，加氫異構化催化劑包含鉑。

在加氫異構化催化劑包含至少一種VIB族金屬與至少一種VIII族基底金屬之組合時之情形中，以氧化物當量計，加氫異構化催化劑中VIB族金屬之含量相對於成品催化劑有利地介於5 wt.%與40 wt.%之間、較佳介於10 wt.%與35wt.%之間且極佳介於15 wt.%與30 wt.%之間，且以氧化物當量計，該催化劑中VIII族金屬之含量相對於成品催化劑有利地介於0.5 wt.%與10 wt.%之間、較佳介於1 wt.%與8 wt.%之間且極佳介於1.5 wt.%與6 wt.%之間。

可有利地藉由熟習此項技術者已知之任一方法(例如共混合、乾燥浸漬、交換浸漬)在該催化劑上引入金屬氫化/脫氫功能。

根據較佳實施例，該加氫異構化催化劑包含至少一種非晶形礦物載體(起加氫異構化功能)，該一種非晶形礦物載體選自二氧化矽-氧化鋁及鋁矽酸鹽且較佳為二氧化矽-氧化鋁。

較佳加氫異構化催化劑包含基於鎳及鎢之活性相及二氧化矽-氧化鋁非晶形礦物載體。

根據另一較佳實施例，該加氫異構化催化劑包含至少一種分子篩、較佳至少一種沸石分子篩且更佳至少一種10 MR一維沸石分子篩(起加氫異構化功能)。

沸石分子篩係在「Atlas of Zeolite Structure Types」, W.M. Meier, D.H. Olson及Ch. Baerlocher, 第5修訂版，

2001, Elsevier之分類中定義，本申請案亦提及該出版物。其中，該沸石係根據其孔徑或通道開口來分類。

10 MR一維沸石分子篩具有孔或通道，其開口係藉由具有10個氧原子之環(10 MR開口)來界定。具有10 MR開口之沸石分子篩中之通道有利地係非互連一維通道，其直接通向該沸石之外側。存在於該加氫異構化催化劑中之10 MR一維沸石分子篩有利地包含矽及至少一種選自包含以下之群之元素T：鋁、鐵、鎵、磷及硼，較佳為鋁。上述沸石之Si/Al比率有利地係彼等在合成期間所獲得者或在熟習此項技術者所熟知之合成後脫鋁處理後所獲得者，例如(非限制性)水熱處理(無論是否隨後用酸進行侵蝕)或另一選擇為用礦物或有機酸之溶液直接進行酸侵蝕。較佳地，其實際上完全呈酸形式，即單價補償陽離子(例如鈉)對插入該固體之晶格中之元素T之原子比率有利地小於0.1，較佳小於0.05且極佳小於0.01。因此，該選擇性加氫異構化催化劑之組成中所包括之沸石有利地經煅燒且藉由至少一種處理與至少一種銨鹽溶液交換以獲得銨形式之沸石，其在煅燒後產生該等沸石之酸形式。

該加氫異構化催化劑之該10 MR一維沸石分子篩有利地選自結構型TON(例如NU-10)、FER(例如鎂鹼沸石)、EUO(選自EU-1及ZSM-50)之沸石分子篩(單獨使用或以混合物形式使用)、或沸石分子篩ZSM-48、ZBM-30、IZM-1、COK-7、EU-2及EU-11(單獨使用或以混合物形式使用)。較佳地，該10 MR一維沸石分子篩選自沸石分子篩

ZSM-48、ZBM-30、IZM-1及COK-7，其單獨使用或以混合物形式使用。甚至更佳地，該10 MR一維沸石分子篩選自沸石分子篩ZSM-48及ZBM-30，其單獨使用或以混合物形式使用。極佳地，該10 MR一維沸石分子篩係ZBM-30且甚至更佳地，該10 MR一維沸石分子篩係利用有機結構化劑三伸乙基四胺合成之ZBM-30。

較佳地，加氫異構化催化劑包含由鉑及基於ZBM-30之加氫異構化功能構成的金屬活性相，且較佳地，加氫異構化催化劑包含由鉑及基於利用有機結構化劑三伸乙基四胺合成之ZBM-30之加氫異構化功能的金屬活性相。

沸石ZBM-30闡述於專利EP-A-46 504中，且沸石COK-7闡述於專利申請案EP 1 702 888 A1或FR 2 882 744 A1中。

沸石IZM-1闡述於專利申請案FR-A-2 911 866中。

結構型TON沸石闡述於著作「Atlas of Zeolite Structure Types」，W.M. Meier、D.H. Olson及Ch. Baerlocher，第5修訂版，2001, Elsevier中。

結構型TON沸石闡述於上述著作「Atlas of Zeolite Structure Types」中且沸石NU-10闡述於專利EP-65400及EP-77624中。

結構型FER沸石闡述於上述著作「Atlas of Zeolite Structure Types」中。

相對於成品催化劑，10 MR一維沸石分子篩之含量有利地佔5 wt.%與95 wt.%之間、較佳介於10 wt.%與90 wt.%之間、更佳介於15 wt.%與85 wt.%之間且極佳介於20 wt.%與

80 wt.%之間。

較佳地，該加氫異構化催化劑亦包含由多孔礦物基質構成之黏結劑。在該加氫異構化催化劑形成階段期間可有利地使用該黏結劑。

較佳地，利用由含有氧化鋁之基質構成之黏結劑(呈熟習此項技術者已知之所有形式)來達形成成，且極佳地，利用含有 γ 氧化鋁之基質來達形成成。

使所獲得之加氫異構化催化劑有利地形成為各種形狀及尺寸之顆粒。儘管其通常以圓柱形擠出物或直線或扭曲形狀之多葉形擠出物(例如二葉形、三葉形、多葉形)之形式來使用，但其可視情況以粉碎粉末、片狀物、環狀物、球形物、輪形物來製作並使用。可有利地使用除擠出以外之技術，例如壓片或粒子塗佈。

在加氫異構化催化劑含有至少一種貴金屬時之情形中，必須有利地將該加氫異構化催化劑中所含貴金屬還原。實施金屬還原之一種較佳方法係在氫下在介於 150°C 與 650°C 之間之溫度及介於1巴與250巴之間之總壓力下實施處理。舉例而言，還原階段包括在 150°C 下持續兩小時之平穩段及隨後以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率升至 450°C 之溫度以及隨後在 450°C 下持續兩小時之平穩段；在該還原階段全程中，氫流量係 1000 標準 m^3 氫/ m^3 催化劑且總壓力恆定維持在1巴。可有利地預期使用任一離位還原方法。

在加氫異構化階段中，在有利地允許實施非轉化進料加氫異構化之作業溫度及壓力下，有利地使進料在氫存在下

與該加氫異構化催化劑接觸。此意味著加氫異構化係在 150°C^{+} 部分至 150°C^{-} 部分之轉化率小於20 wt.%、較佳小於10 wt.%且極佳小於5 wt.%之情況下來實施。

因此，本發明方法之可選加氫異構化階段有利地在以下條件下作業：介於 150°C 與 500°C 之間、較佳介於 150°C 與 450°C 之間且極佳介於 200°C 與 450°C 之間之溫度；介於1 MPa與10 MPa之間、較佳介於1 MPa與10 MPa之間且極佳介於2 MPa與9 MPa之間之壓力；有利地介於 0.1 h^{-1} 與 10 h^{-1} 之間、較佳介於 0.2 h^{-1} 與 7 h^{-1} 之間且極佳介於 0.5 h^{-1} 與 5 h^{-1} 之間之每小時空間速度；使氫/烴體積比率有利地介於70 Nm^3/m^3 進料與1000 Nm^3/m^3 進料之間、介於100標準 m^3 氫/ m^3 進料與1000標準 m^3 氫/ m^3 進料之間且較佳介於150標準 m^3 氫/ m^3 進料與1000標準 m^3 氫/ m^3 進料之間之氫流量。

較佳地，可選加氫異構化階段以逆流方式作業。

隨後有利地對加氫異構化流出物之至少一部分且較佳全部實施一或多次分離。該階段之目的係將氣體與液體分離，且尤其回收富氫氣體，其亦可含有輕質部分，例如 C_1 - C_4 餾分及至少一種符合規範之汽油餾分及石腦油餾分。儘管本發明之目標並非利用石腦油餾分，但可有利地將該餾分發送至蒸汽裂解或催化重整單元。

實例

以下實例闡釋本發明，但並不限制其範圍。

比較實例1：在一個階段中使用NiMoP/氧化鋁型加氫處理催化劑(非本發明)對石油汽油實施加氫處理之方法。因

此，其並非協同處理石油進料與自可再生能源獲得之進料之混合物之加氫處理方法，而僅處理石油進料。比較實例 1 中處理之石油進料係來自直接蒸餾之常壓汽油(自 Middle East crude 獲得)。其主要特性如下：

- 15°C 下之密度	0.8522 g/cm ³
- 硫	13000 重量 ppm
- 氮	120 重量 ppm
- 總芳香族化合物	29.5 wt. %
- 二芳香族化合物 +	12 wt. %
- 馬達法十六烷值	56
- TLF(*)	+1°C

(*)過濾性之溫度限值

在含有 100 ml 緊密填充之 NiMoP/氧化鋁型催化劑之下降流型固定床等溫單元中實施該進料之加氫處理。該催化劑含有載於 γ 氧化鋁上之 21.0 wt.% MoO₃、5.0 wt.% P₂O₅ 及 4.3 wt.% NiO，且具有等於 0.4 之 Ni/Mo 原子比率。在單元中於一定壓力下藉由將 2 wt.% 二甲基二硫添加至石油汽油中來對該催化劑實施原位硫化。隨後在 50 ml NiW/二氧化矽-氧化鋁型催化劑(特徵在於 NiO 含量為 3.5 wt.% 且 WO₃ 含量為 27 wt. %)(位於含有 NiMoP 加氫處理催化劑之催化區下游)上對離開加氫處理階段之流出物實施加氫異構化。

下表 1 給出加氫處理中所用之作業條件以及所產生汽油餾分之特性。

表 1

藉由在NiMoP/氧化鋁催化劑上對石油汽油實施加氫處理所
產生汽油餾分之特性

作業條件	
總壓力(MPa rel)	5
H ₂ /HC反應器入口(N l/l)	700
LHSV (h ⁻¹)	1.6
溫度(°C)	350
燃料基質(150°C+餾分)之特性	
硫(重量ppm)	8
氮(重量ppm)	5
總留香族化合物(wt.%)	25.0
二芳香族化合物+(wt.%)	6.0
馬達法十六烷值	58
TLF(°C)	+1

比較實例 2：在兩個加氫處理階段(無中間汽提)中使用
習用的NiMo/氧化鋁型催化劑(非本發明)對由石油進料及
植物油構成之混合物實施兩階段加氫處理之方法

石油進料與來自直接蒸餾之常壓汽油(自 Middle East
crude獲得)相同，其特性展示於實例 1 之表 1 中。

可再生能源之進料係 DND 級(經脫膠、中和及乾燥)油菜
籽植物油，其主要特性如下：

- 15°C 下之密度 0.920 g/cm³
- 硫 5 重量 ppm

實例 2 之加氫處理方法處理由 70 wt.% 上述石油進料與 30
wt.% DND 油菜籽油混合之混合物構成之進料。因此，欲

處理總進料之硫含量係9100重量ppm，其氮含量係84重量ppm，其總芳香族化合物含量係20.7 wt.%且其二芳香族化合物+之含量係8.4 wt.%。

在含有100 ml緊密填充之NiMoP/氧化鋁型催化劑之下降流型固定床等溫單元中實施該混合物之協同處理。NiMoP催化劑與實例1中所述者具有相同之組成，即為載於 γ 氧化鋁上之21.0 wt.% MoO_3 、5.0 wt.% P_2O_5 及4.3 wt.% NiO且Ni/Mo原子比率等於0.4。在實例2方法之兩個加氫處理階段中使用相同催化劑來實施HDO(去氧)反應及HDS(加氫去硫)反應且因此在兩個催化區中亦使用相同催化劑。實施該兩個加氫處理階段而無中間汽提階段。隨後藉由傾析使所有經加氫處理之流出物經受水分離階段且隨後在50 ml NiW/二氧化矽-氧化鋁型催化劑(特徵在於NiO含量為3.5 wt.%且 WO_3 含量為27 wt.%)上使煙液體流出物經受加氫異構化階段以藉由加氫異構化來改良汽油餾分之低溫性質且尤其過濾性之溫度限值，該催化劑係位於含有NiMoP加氫處理催化劑之催化區之下游。

在單元中於一定壓力下在350°C下藉由將2 wt.%二甲基二硫添加至石油汽油中對催化劑實施原位硫化後，然後在匯總於表2中之以下條件下實施加氫處理。

表 2
各催化區之作業條件

總進料速率(cm^3/h)	160
總壓力(MPa rel)	5
1區(HDO)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiMoP (h^{-1})	3.2
溫度($^{\circ}\text{C}$)	300
2區(HDS)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiMoP (h^{-1})	3.2
溫度($^{\circ}\text{C}$)	350
3區(加氫異構化)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiW (h^{-1})	3.2
溫度($^{\circ}\text{C}$)	340

下表3展示各催化區中所獲得之產率(以相對於新鮮起始進料之 wt.%表示)以及各區出口處所產生燃料餾分之主要特性。

表 3

各加氫處理區中所獲得之產率及所獲得餾分之特性

加氫處理區	1區NiMoP (HDO)	2區NiMoP (HDS)	3區NiW(加氫異 構化)
去氧度(%)	100	-	-
HDO選擇性 (wt.%)	70	-	-
產率 (wt.%/新鮮進料)			
H ₂ S		0.9	0.9
C1+C2		0.2	0.2
C3		1.5	1.5
C4		0.1	0.1
CO + CO ₂		1.4	1.4
H ₂ O		2.6	2.6
石腦油(150°C-)		-	7.0
煤油+汽油(150°C+)		94.7	87.7
H ₂ 消耗		1.4	1.4
燃料基質之特性 (150°C+餾分)			
硫(重量ppm)	1250	240	200
氮(重量ppm)	40	10	10
總芳香族化合物(wt.%)	19.3	18.0	18.0
二芳香族化合物+(wt.%)	7.5	6.5	6.5
馬達法十六烷值	59	60	60
TLF (°C)	+1	+1	-1

在加氫處理階段1中，基本上出於將油菜籽油去氧之目的，去氧度係完全的，但HDO途徑(以水形式消除氧來達成加氫去氧)之選擇性係70%。

如下計算加氫去氧(HDO)之選擇性：

使用 R_{DCO} 來表示自給定可再生能源獲得之進料之 $CO+CO_2$

的理論產率，其係完全根據脫羧(DCO)途徑來進行轉換，且以相對於該進料之重量%來表示，並且使用R來表示在對自純淨可再生能源獲得之進料實施加氫處理期間以實驗方式所獲得CO+CO₂之產率，則S_{HDO}藉由以下簡單公式定義為HDO之選擇性。

$$S_{\text{hydro}}=100*(R_{\text{DCO}}-R)/R_{\text{DCO}}$$

可見，相對於僅處理石油進料且在相同的加氫處理作業條件下所獲得的實例1中所闡述之結果，HDS性能存在顯著降格，此乃因所獲得中間蒸餾物餾分之硫含量係200 ppm。為了滿足汽油餾分最大值為10重量ppm之所需規範，需要將作業溫度增加20°C，然而，如此增加作業溫度會因焦化而尤其對催化劑之失活率造成不良影響，且在工業條件下會大大縮短催化劑之循環時間。

實例3本發明：在加氫處理階段a)及b)二者中使用Ni/Mo原子比率等於0.02之一系列NiMo/氧化鋁催化劑以及Ni/Mo原子比率等於0.4之習用NiMo/氧化鋁對由石油進料及植物油構成之混合物實施加氫處理之方法。

石油進料及油菜籽油進料與彼等實例2中所述者絕對性地相同。所處理混合物亦與實例2中所述者絕對性地相同且由70 wt.%石油汽油及30 wt.% DND油菜籽油構成。

在下降流型固定床等溫單元中實施該混合物之協同處理：

使總進料經受第一加氫處理階段a)，其中該進料穿過包含50 ml Ni/Mo原子比率等於0.02之NiMoP/氧化鋁催化劑

之催化區，旨在促進植物油之HDO反應。

將第一加氫處理階段a)之流出物不進行中間汽提階段而直接發送至包含50 ml Ni/Mo原子比率等於0.4之NiMoP/氧化鋁催化劑之第二加氫處理階段b)且旨在促進該進料之HDS反應。

隨後藉由傾析使所有經加氫處理之流出物經受水分離階段且隨後在50 ml NiW/氧化鋁型催化劑上對煙液體流出物實施加氫異構化階段，旨在改良汽油餾分之低溫性質且尤其過濾性之溫度限值。

第一加氫處理階段a)之催化區中所用NiMoP/氧化鋁催化劑之特徵在於NiO含量為0.22 wt.%、MoO₃含量為21 wt.%且P₂O₅含量為5 wt.%，且因此Ni/Mo原子比率等於0.02，該催化劑係載於 γ 氧化鋁上。

第二加氫處理階段b)之催化區中所用NiMoP/氧化鋁催化劑與實例1中所述者具有相同之組成，即為21.0 wt.% MoO₃、5.0 wt.% P₂O₅及4.3 wt.% NiO，且因此Ni/Mo原子比率等於0.4，該催化劑係載於 γ 氧化鋁上。

NiW/二氧化矽-氧化鋁催化劑(基本上用於在加氫處理a)及b)之第一及第二階段結束時自植物油轉換所得石蠟之加氫異構化)之特徵在於NiO含量為3.5 wt.%且WO₃含量為27 wt.%。

該等催化劑係藉由在水溶液中對氧化物前體實施乾燥浸漬來製備。製備該等催化劑之方法並不限制本發明之範圍。在單元中於一定壓力下在350°C下藉由將2 wt.%二甲

基二硫添加至石油汽油中來對催化劑實施原位硫化後，然後在匯總於表4中之以下條件下實施加氫處理。作業條件與彼等實例2所用者相同。唯一變化係基本上用於去氧階段且尤其加氫去氧之第一加氫處理階段a)之催化劑性質。

表4

各催化區之作業條件

總進料速率(ml/h)	160
總壓力(MPa rel)	5
1區(HDO)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiMoP [Ni/Mo 0.02] (h ⁻¹)	3.2
溫度(°C)	300
2區(HDS)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiMoP [Ni/Mo 0.4] (h ⁻¹)	3.2
溫度(°C)	350
3區(加氫異構化)	
H ₂ /HC入口(N l/l)	700
LHSV催化劑NiW (h ⁻¹)	3.2
溫度(°C)	340

下表5展示各催化區中所獲得之產率(以相對於新鮮起始進料之wt.%表示)以及各區出口處所產生燃料餾分之主要特性。

表 5

各加氫處理階段中所獲得之產率及所獲得餾分之特性

加氫處理區	1區 (HDO)	2區 (HDS)	3區 (加氫異構化)
催化劑 Ni/Mo [原子/原子]	NiMoP 0.02	NiMoP 0.4	NiW -
去氧度(%) HDO選擇性 (wt.%)	100 96.8	- -	- -
產率 (wt.%/新鮮進料)			
H ₂ S		0.9	0.9
C1+C2		0.2	0.2
C3		1.5	1.5
C4		0.1	0.1
CO + CO ₂		0.3	0.3
H ₂ O		3.5	3.5
石腦油(150°C-)		-	6.0
煤油+汽油(150°C+)		95.0	89.0
H ₂ 消耗		1.5	1.5
燃料基質之特性 (150°C+餾分)			
硫(重量ppm)	1500	8	6
氮(重量ppm)	50	6	6
總芳香族化合物(wt.%)	19.5	17.5	17.5
二芳香族化合物+(wt.%)	8.0	6.0	6.0
馬達法十六烷值	58	63	62
TLF (°C)	+1	+1	-3

相對於實例 2(非本發明)中所述之結果，觀察到以下結果：

- 因藉由促進加氫去氧途徑(HDO)所獲得汽油基質之較

佳產率(以重量計)而改良汽油基質之產率。

- 所產生汽油基質具有較佳品質。
- 加氫去硫(HDS)性能之顯著改良，其使得對於第二加氫處理階段b) HDS可在350°C之溫度下產生符合硫最大值為10重量ppm之規範之汽油基質。

該結果可因第一加氫處理階段a)中所用本發明NiMo催化劑相對於比較實例2中第一加氫處理階段中所用之習用NiMo催化劑具有尤其高之選擇性而達成，該本發明NiMo催化劑具有經充分界定之Ni/Mo原子比率，且極其有利於根據加氫去氧途徑(HDO)(其伴隨水之形成)而非根據脫羧途徑(其伴隨CO及CO₂之形成)來對植物油實施去氧。所形成極少量之CO及CO₂證明加氫去氧(HDO)之該極佳選擇性。

【圖式簡單說明】

附圖繪示本發明方法之較佳實施例。將自可再生能源獲得之進料(1)與氫(2)及石油來源之預熱進料(3)混合，圖1中未展示加熱構件。將該混合物進給至包含兩個催化區(10)及(11)之第一加氫處理階段a)中，其中根據可再生能源之進料之所謂的加氫去氧途徑發生不飽和部分之氫化反應及去氧反應，由此限制CO及CO₂之形成。隨後將離開第一加氫處理階段a)之第二催化區(11)之流出物注入包含催化區(12)之第二加氫處理階段，其中發生習知加氫處理反應且尤其加氫去硫反應。隨後經由管道(5)將離開第二催化區(12)之流出物進給至用於氣體/液體分離及水分離之區

(13)，其中將氣態物流(6)及水(8)與烴液體流出物(7)分離。經由管道(14)將可再生能源之進料分階段注入第二催化區(11)中。將烴流出物(7)發送至用於加氫異構化之最後催化區(14)。在分離該等氣體後，所產生流出物(9)係硫含量低於10 ppm之燃料基質(煤油及/或汽油)。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-----------------|
| 1 | 自可再生能源獲得之進料 |
| 2 | 氫 |
| 3 | 石油來源之預熱進料 |
| 5 | 管道 |
| 6 | 氣態物流 |
| 7 | 烴液體流出物 |
| 8 | 水 |
| 9 | 流出物 |
| 10 | 催化區 |
| 11 | 第二催化區 |
| 12 | 第二催化區 |
| 13 | 用於氣體/液體分離及水分離之區 |
| 14 | 用於加氫異構化之最後催化區 |

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： 99129140

※ 申請日： 99.8.30

※IPC 分類： C10G ^{45/68} (2006.01)

^{47/66} (2006.01)

^{47/12} (2006.02)

^{B01J 27/64} (2006.07)

一、發明名稱：(中文/英文)

利用以鎳及鉬為主之催化劑協同處理可再生能源及石油進料之進料轉化方法

METHOD OF CONVERTING FEEDS FROM RENEWABLE SOURCES
IN CO-PROCESSING WITH A PETROLEUM FEED USING A
CATALYST BASED ON NICKEL AND MOLYBDENUM

二、中文發明摘要：

本發明係關於協同處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料之混合物的加氫處理方法，其用於產生硫含量低於10 ppm之燃料基質(煤油及/或汽油)，該方法包含以下階段：

- a) 第一加氫處理階段，其中該進料穿過至少一個包含至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成之活性相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率絕對性地大於0且小於0.095，
- b) 第二加氫處理階段，其中來自該第一加氫處理階段之流出物直接發送至其中，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a method of hydrotreatment in co-processing of petroleum feeds, in a mixture with at least one feed obtained from renewable sources, for producing fuel bases (kerosene and/or gas oil) having a sulphur content below 10 ppm, said method comprising the following stages:

- a) a first hydrotreatment stage in which said feed passes through at least one first fixed-bed catalytic zone comprising at least one bulk or supported catalyst comprising an active phase constituted by at least one group VIB element and at least one group VIII element, said elements being in the form of sulphide and the atomic ratio of the group VIII metal (or metals) to group VIB metal (or metals) being strictly greater than 0 and less than 0.095,
- b) a second hydrotreatment stage into which the effluent from the first hydrotreatment stage is sent directly, and in which said effluent passes through at least one second fixed-bed catalytic zone comprising at least one hydrotreatment catalyst.

七、申請專利範圍：

1. 一種加氫處理方法，其用於協同處理石油進料與至少一種自可再生能源獲得之進料的混合物，其用於產生硫含量低於10 ppm之燃料基質，該方法包含以下階段：
 - a) 第一加氫處理階段，其中該進料穿過至少一個包含至少一種本體或負載型催化劑之第一固定床催化區，該催化劑包含由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成之活性相，該等元素係呈硫化物形式且該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率絕對性地大於0且小於0.095，
 - b) 第二加氫處理階段，其中來自該第一加氫處理階段之流出物直接發送至其中，且其中該流出物穿過至少一個包含至少一種加氫處理催化劑之第二固定床催化區。
2. 如請求項1之方法，其中進入該第一加氫處理階段a)之第一催化區之物流的溫度介於180°C與220°C之間，該物流係由該自可再生能源獲得之進料及該石油進料之該混合物構成。
3. 如請求項1或2之方法，其中該催化劑之該活性相係由至少一種VIB族元素及至少一種VIII族元素構成，該VIB族元素係鉬，該VIII族元素係鎳。
4. 如請求項1或2之方法，其中該(等)VIII族金屬對該(等)VIB族金屬之原子比率介於0.01與0.03之間。
5. 如請求項1或2之方法，其中在該催化劑呈負載形式時之

情形中，VIB族元素之氧化物含量相對於該催化劑之總重量介於1 wt.%與30 wt.%之間，且VIII族元素之氧化物含量相對於該催化劑之總重量絕對性地大於0%且小於1.5 wt.%氧化物。

6. 如請求項1或2之方法，其中該第一加氫處理階段a)係甘油三酸酯之脂肪酸鏈之不飽和部分之氫化及該進料之加氫去氧之階段。
7. 如請求項1或2之方法，其中該第一加氫處理階段a)在以下條件下作業：介於120°C至450°C之間之溫度；介於1 MPa與10 MPa之間之總壓力；介於0.1 h⁻¹與10 h⁻¹之間之每小時空間速度；及通常介於50 Nl/l與3000 Nl/l之間之氫/進料比率，其係以每體積液體進料之氫體積表示，該氫體積係在常溫常壓條件下量測。
8. 如請求項1或2之方法，其中該第一加氫處理階段a)之加氫去氧(HDO)之選擇性大於95%。
9. 如請求項1或2之方法，其中將來自該第一加氫處理階段a)之流出物直接發送至該第二加氫處理階段b)，而無中間汽提階段。
10. 如請求項1或2之方法，其中離開該第一加氫處理階段a)之該流出物之溫度高於300°C。
11. 如請求項1或2之方法，其中該第二加氫處理階段b)中所用之該加氫處理催化劑包含作為VIII族元素之鎳及作為VIB族元素之鉬，且該催化劑包含介於0.5 wt.%與10 wt.%之間之氧化鎳含量及介於1 wt.%與30 wt.%之間之三

氧化鉬含量且係在氧化鋁非晶形礦物載體上，該等百分比係以相對於該催化劑之總重量之wt.%來表示。

12. 如請求項1或2之方法，其中使該加氫處理流出物經受水及至少一種液體烴基質分離之階段。
13. 如請求項1或2之方法，其中隨後在選擇性加氫異構化催化劑之存在下使所有的該經加氫處理之液體流出物經受加氫異構化階段。
14. 如請求項1或2之方法，其中該等石油進料選自包含來自直接蒸餾之常壓汽油、自轉化製程獲得之汽油之群，且該等自可再生能源獲得之進料選自植物或動物來源之油及脂肪、或該等進料之混合物，該等進料含有甘油三酸酯及/或游離脂肪酸及/或酯。
15. 如請求項1或2之方法，其中該習用石油進料與可再生能源之進料之混合物係由60 wt.%至99 wt.%之習用石油進料及1 wt.%至40 wt.%之可再生能源之進料構成。

八、圖式：

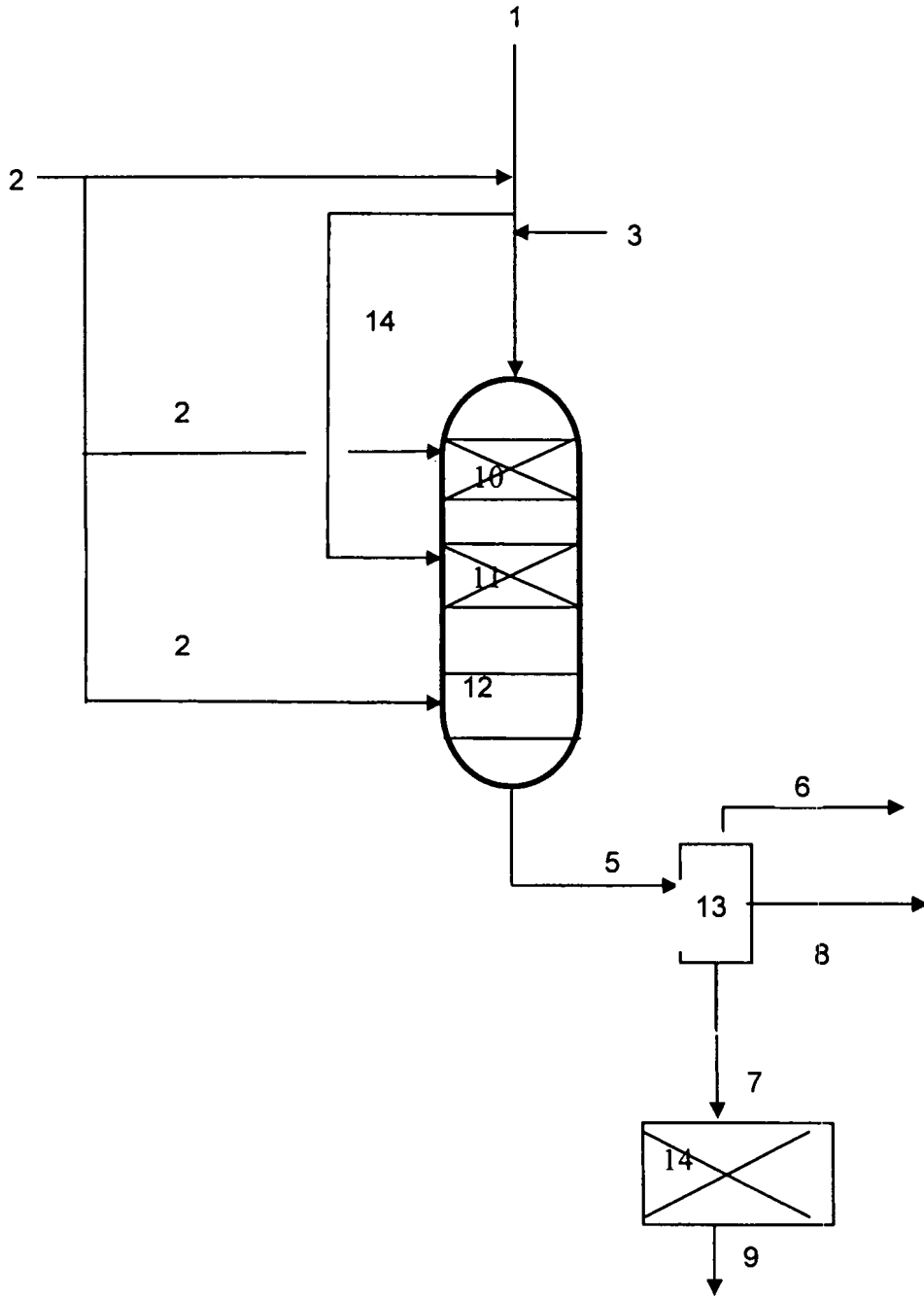


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|-----------------|
| 1 | 自可再生能源獲得之進料 |
| 2 | 氫 |
| 3 | 石油來源之預熱進料 |
| 5 | 管道 |
| 6 | 氣態物流 |
| 7 | 烴液體流出物 |
| 8 | 水 |
| 9 | 流出物 |
| 10 | 催化區 |
| 11 | 第二催化區 |
| 12 | 第二催化區 |
| 13 | 用於氣體/液體分離及水分離之區 |
| 14 | 用於加氫異構化之最後催化區 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)