



(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 I700122 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105110148

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. :	B01J31/02 (2006.01)	B01J31/04 (2006.01)
	B01J27/19 (2006.01)	B01J27/185 (2006.01)
	B01J37/02 (2006.01)	C10G47/10 (2006.01)
	C10G45/08 (2006.01)	C10G45/50 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/30 法國 1553914

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

(72)發明人：卡洛特 皮爾 路易斯 CARRETTE, PIERRE-LOUIS (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 5232888

US 2007/0213564A1

US 2014/0305842A1

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

基於 γ -戊內酯及/或其水解產物之觸媒及其於加氫處理及/或加氫裂解方法之用途

(57)摘要

本發明係關於一種觸媒，其包括基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種 VIII 族元素、至少一種 VIB 族元素及至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或 4-戊烯酸之添加劑。本發明亦係關於製備該觸媒之方法及其於加氫處理及/或加氫裂解方法之用途。

The invention relates to a catalyst comprising a support based on alumina or silica or silica-alumina, at least one element of group VIII, at least one element of group VIB and at least one additive selected from γ -valerolactone, 4-hydroxyvaleric acid, 2-pentenoic acid, 3-pentenoic acid or 4-pentenoic acid. The invention also relates to the process for the preparation of said catalyst and the use thereof in a hydrotreatment and/or hydrocracking process.

I700122

發明摘要

※ 申請案號：105110148

※ 申請日：105/03/30

※IPC 分類：

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

B01J 27/185 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C10G 47/10 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 45/50 (2006.01)

【發明名稱】

基於 γ -戊內酯及/或其水解產物之觸媒及其於加氫處理及/或加氫裂解方法之用途

CATALYST BASED ON γ -VALEROLACTONE AND/OR ITS

HYDROLYSIS PRODUCTS AND USE THEREOF IN A

HYDROTREATMENT AND/OR HYDROCRACKING PROCESS

【中文】

本發明係關於一種觸媒，其包括基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIII族元素、至少一種VIB族元素及至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。本發明亦係關於製備該觸媒之方法及其於加氫處理及/或加氫裂解方法之用途。

【英文】

The invention relates to a catalyst comprising a support based on alumina or silica or silica-alumina, at least one element of group VIII, at least one element of group VIB and at least one additive selected from γ -valerolactone, 4-hydroxyvaleric acid, 2-pentenoic acid, 3-pentenoic acid or 4-pentenoic acid. The invention also relates to the process for the preparation of said catalyst and the use thereof in a hydrotreatment and/or hydrocracking 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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

基於 γ -戊內酯及/或其水解產物之觸媒及其於加氫處理及/或加氫裂解方法之用途

CATALYST BASED ON γ -VALEROLACTONE AND/OR ITS
HYDROLYSIS PRODUCTS AND USE THEREOF IN A
HYDROTREATMENT AND/OR HYDROCRACKING PROCESS

本發明係關於一種具有添加劑 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之觸媒、其製備方法及其於加氫處理及/或加氫裂解領域中之用途。

用於含烴餾份之加氫處理之觸媒通常具有移除其中所含之含硫或含氮化合物之目的，以便例如石油產品滿足給定應用(馬達燃料、汽油(gasoline或gasoil)、民用燃料油、噴射機燃料)所需規格(硫含量、芳族化合物含量等)。問題亦涉及預處理此原料，以移除其雜質或使其氫化，然後使其接受各種轉化過程，以改變其物理化學性質，諸如例如以下過程：真空餾出物之重整、加氫裂解、常壓或真空渣油之催化裂解、加氫轉化。著作Catalysis Science and Technology，第11卷(1996)，Springer-Verlag之由B.S. Clausen、H.T. Topsøe及F.E. Massoth所著之文章尤其詳盡地描述加氫處理觸媒之組成及用途。

歐洲共同體(European Community)之較嚴格機動車污染標準(Official Journal of the European Union, L76, 2003年3月22日，Directive 2003/70/CE，頁碼L76/10-L76/19)迫使煉製者大幅降低柴油燃料及汽油之硫含量(於2009年1月1日降至最多10重量份/百萬重量份

(ppm)之硫，與之相比，於2005年1月1日為50 ppm)。此外，煉製者被迫使用越來越難以用加氫處理方法處理之原料，一方面是因為原油變得越來越重質，且因此所含雜質量漸增，另一方面歸因於精煉廠增加使用轉化方法。實際上，此等過程產生比直接來自常壓蒸餾之餾份更難以加氫處理之餾份。所謂「更難以加氫處理」通常意指需要更高操作溫度來達到流出物中之相同硫含量，且因此可減少循環週期。此等原料需要具有相對於習知觸媒而言大大改良之加氫脫硫及氫化功能之觸媒。

此外，轉化過程如催化裂解或加氫裂解使用具有酸官能之觸媒，其使得此等過程對含氮雜質及特別係鹼性含氮化合物之存在尤為敏感。因此，有必要使用觸媒來預處理此等原料，以便移除此等化合物。

習知加氫處理觸媒通常包括氧化物擔體及基於VIB及VIII族金屬氧化物形式之活性相、及磷。製備此等觸媒通常包括在擔體上浸漬金屬及磷，隨後乾燥及煅燒，使得可獲得氧化物形式之活性相之步驟。在將其用於加氫處理及/或加氫裂解反應之前，此等觸媒通常接受硫化作用，以形成活性物質。

熟習此項技術者已經建議向加氫處理觸媒添加有機化合物以改良其活性，尤其係對於藉由浸漬然後乾燥而無後續煅燒製得之觸媒而言。此等觸媒通常稱為「經添加劑浸漬乾燥觸媒」。

許多文件描述使用各類有機化合物作為添加劑，諸如含氮有機化合物及/或含氧有機化合物。

現在自文獻熟知之化合物家族係螯合含氮化合物(EP0181035、EP1043069及US6540908)，舉例而言，乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺、二伸乙基三胺或氨基三乙酸(NTA)。

在含氧有機化合物家族中，文件WO96/41848、WO01/76741、

US4012340、US3954673、EP601722及WO2005/035691中描述使用視情況經醚化之一元醇、二元醇或多元醇。較為罕見地，先前技術提及含酯官能之添加劑(EP1046424、WO2006/077326)。

亦有若干專利案主張使用羧酸(EP1402948、EP0482817)。特定言之，文件EP0482817中已描述檸檬酸，亦及酒石酸、丁酸、羥基己酸、蘋果酸、葡萄糖酸、甘油酸、乙醇酸、羥基丁酸。專一性係基於乾燥，其必須在低於200℃之溫度下進行。

文件US2014/0305842描述環中含氧或氮之雜環化合物，諸如內醯胺、氧雜環烷烴或內酯之用途。特別是就內酯而言，此文件提及 β -丙內酯、 γ -丁內酯及 δ -戊內酯。

然而，該等涉及添加劑之文件中無一描述使用 γ -戊內酯，或甚至4-羥基戊酸或2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸，其可直接或間接地藉由 γ -戊內酯之水解而獲得。

無論選擇何種化合物，所引起之修飾並不總是可以充分增加觸媒性能，以滿足與馬達燃料之硫及/或氮含量有關之規格。此外，其工業應用通常極為複雜，因為方法實施複雜。

因此，證明觸媒製造商有必要找到具有改良性能之新型加氫處理及/或加氫裂解觸媒。

【發明內容】

本發明係關於一種觸媒，其包括基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIII族元素、至少一種VIB族元素及至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。

事實上，本申請人發現，在含至少一種VIII族元素及至少一種VIB族元素之觸媒上使用至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑作為有機添加劑可獲得具有改良

催化性能之加氫處理及/或加氫裂解觸媒。

事實上，本發明觸媒相對於不含添加劑之觸媒及含添加劑之已知乾燥觸媒顯示增加之活性。通常，由於活性增加，可降低達到期望硫或氮含量(例如在汽油原料情形下為10 ppm硫，在ULSD或超低硫柴油模式)所需之溫度。此外，穩定性增加，因為循環週期由於所需溫度降低而延長。

此外，本發明觸媒易於製備，因為 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及4-戊烯酸在水及任何其他極性質子溶劑中之穩定性高。此外，本發明觸媒可由源自生物質(較佳主要含 γ -戊內酯)(J-C. Serrano-Ruiz, *Green Chem.*, 2010, 12, 574-577, 或W.R.H. Wright及R. Palkovits, *ChemSusChem* 2012, 5, 9, 1657-1667)，同時維持在可接受成本價格之原材料製備。

根據一變體，VIB族元素之含量在5與40重量%之間，表示為VIB族金屬之氧化物相對於觸媒之總重量，且VIII族元素之含量在1與10重量%之間，表示為VIII族金屬之氧化物相對於觸媒之總重量。

根據一變體，觸媒中VIII族元素比VIB族元素之莫耳比在0.1與0.8之間。

根據一變體，觸媒額外包含磷，磷含量在0.1與20重量%之間，表示為 P_2O_5 相對於觸媒之總重量，且觸媒中磷比VIB族元素之比率大於或等於0.05。

根據一變體，選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑相對於觸媒之總重量之總含量在1與35重量%之間。

根據一變體，觸媒額外包含不同於選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之有機化合物，該有機化合物含氧及/或氮及/或硫。根據此變體，該有機化合物較佳係選自含一

或多個化學官能之化合物，該等化學官能選自羧基、醇、硫醇、硫醚、磺、亞磺、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、醯亞胺、肟、脒及醯胺官能。較佳地，其係選自三乙二醇、二乙二醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、馬來酸、檸檬酸、二甲基甲醯胺、二羥乙甘胺酸或三羥乙甘胺酸。

根據一變體，擔體包含0.1至50重量%之沸石。

根據一變體，觸媒至少部分硫化。

本發明亦係關於製備該觸媒之方法，其包括以下步驟：

a)使至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之磷與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，或使含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷之再生觸媒與至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑接觸，以得到觸媒前驅體，

b)在低於200℃之溫度下乾燥源自步驟a)之該觸媒前驅體，隨後不對其進行煅燒。

根據一變體，步驟a)係以下步驟：

a')用至少一種含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得觸媒前驅體。

根據另一變體，步驟a)包括以下步驟：

a1)用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及視情況可選之磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得經浸漬擔體，

a2)在低於200℃之溫度下乾燥步驟a1)中所得經浸漬擔體，以獲得乾燥經浸漬擔體，及視情況煅燒該乾燥經浸漬擔體，以獲得煅燒經浸漬擔體，

a3)用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬步驟a2)中所得乾燥並視情況經煅燒浸漬擔體，以獲得觸媒前驅體，

a4)視情況地，使步驟a3)中所得觸媒前驅體成熟。

根據另一變體，步驟a)包括以下步驟：

a1')製備含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之至少一部分磷之擔體，

a2')用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及視情況可選之磷之浸漬溶液浸漬步驟a1')中所得擔體，以獲得觸媒前驅體，

a3')視情況地，使步驟a2')中所得觸媒前驅體成熟。

根據另一變體，步驟a)包括以下步驟：

a1'')藉由共同浸漬，使含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一種含氧及/或氮及/或硫之有機化合物及視情況可選之磷之溶液與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，以獲得經浸漬擔體，

a2'')在低於200℃之溫度下乾燥源自步驟a1'')之經浸漬擔體，隨後不對其進行煅燒，以獲得乾燥經浸漬擔體，

a3'')使源自步驟a2'')之乾燥經浸漬擔體與含氧及/或氮及/或硫之有機化合物(與步驟a1'')中所用相同或不同)之溶液接觸，以獲得觸媒前驅體，

a4'')視情況地，使步驟a3'')中所得觸媒前驅體成熟，且步驟a1'')或步驟a3'')中之有機化合物中之至少一者係選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸。

根據一變體，當期望自再生觸媒開始製備本發明觸媒時，製備方法之步驟a)包括以下步驟：

a1'')用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷之再生觸媒，以獲得觸媒前驅體，

a2'')視情況地，使步驟a1'')中所得觸媒前驅體成熟。

根據一變體，選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑/VIII族元素之總莫耳比在0.1與5.0 mol/mol之間。

本發明亦係關於本發明觸媒或由本發明製備方法製得之觸媒在用於含烴餾份之加氫處理及/或加氫裂解之方法中之用途。

此後，化學元素之族係根據CAS分類(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 出版商CRC Press, 主編D.R.Lide, 第81版, 2000-2001)給定。例如，根據CAS分類之VIII族對應根據新IUPAC分類之8、9及10欄之金屬。

所謂「加氫處理」意指包括(特定言之)加氫脫硫(HDS)、加氫脫氮(HDN)及芳族化合物氫化(HDA)之反應。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

觸媒

本發明觸媒係含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之添加劑觸媒。更特定言之，本發明觸媒包括基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIII族元素、至少一種VIB族元素及至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊

酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。

本發明觸媒可為新製觸媒，亦即先前未在催化單元及尤其加氫處理及/或加氫裂解中用作觸媒之觸媒。

本發明觸媒亦可為復原觸媒。所謂復原觸媒意指已在催化單元及尤其加氫處理及/或加氫裂解中用作觸媒，且已經歷至少一個煅燒步驟以燒掉焦炭(再生)之觸媒。然後將至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑添加至此再生觸媒，以得到復原觸媒。此復原觸媒可包含一或多種其他有機添加劑，其可在添加選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之前、之後或同時添加。

該觸媒(亦稱為活性相)之氫化功能係由至少一個VIB族元素及至少一個VIII族元素確保。

較佳VIB族元素為鉬及鎢。較佳VIII族元素係非貴金屬元素及特定言之鈷及鎳。有利地，氫化功能係選自含元素鈷-鉬、鎳-鉬、鎳-鎢或鎳-鈷-鉬、或鎳-鉬-鎢之組合之群。

在加氫脫硫或加氫脫氮及芳族化合物之氫化中需要高活性之情形下，氫化功能有利地由鎳及鉬之組合提供；鎳及鎢之組合在鉬之存在下亦係有利。在真空蒸餾物類型原料或較重質原料之情形下，可有利地使用鈷-鎳-鉬類型組合。

有利地，VIB族元素及VIII族元素之總含量大於6重量%，表示為氧化物相對於觸媒之總重量。VIB族元素之含量在5與40重量%之間，較佳在8與35重量%之間，及更佳在10與30重量%之間，表示為VIB族金屬之氧化物相對於觸媒之總重量。

VIII族元素之含量在1與10重量%之間，較佳在1.5與9重量%之間，及更佳在2與8重量%之間，表示為VIII族金屬之氧化物相對於觸媒之總重量。

觸媒中VIII族元素比VIB族元素之莫耳比較佳在0.1與0.8之間，較佳在0.15與0.6之間及甚至更佳在0.2與0.5之間。

本發明觸媒亦有利地包含磷作為摻雜劑。摻雜劑係所添加之元素，其本身不具有任何催化性質，但可增加活性相之催化活性。該觸媒中磷含量較佳在0.1與20重量%之間，表示為 P_2O_5 ，較佳在0.2與15重量%之間，表示為 P_2O_5 ，及極佳在0.3與10重量%之間，表示為 P_2O_5 。

觸媒中磷比VIB族元素之莫耳比大於或等於0.05，較佳大於或等於0.07，較佳在0.08與1之間，較佳在0.08與0.7之間，及極佳在0.08與0.5之間。

本發明觸媒可有利地進一步包含至少一種選自硼、氟以及硼及氟之混合物之摻雜劑。

當觸媒包含硼，硼含量較佳在0.1與10重量%之間(表示為氧化硼)，較佳在0.2與7重量%之間，及極佳在0.2與5重量%之間。

當觸媒包含氟，氟含量較佳在0.1與10重量%之間(表示為氟)，較佳在0.2與7重量%之間，及極佳在0.2與5重量%之間。

當觸媒包含硼及氟時，硼及氟之總含量較佳在0.1與10重量%之間(表示為氧化硼及氟)，較佳在0.2與7重量%之間，及極佳在0.2與5重量%之間。

本發明觸媒包含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體。

當該觸媒之擔體係基於氧化鋁時，其包含超過50%氧化鋁，且通常其僅包含氧化鋁或如下文定義之二氧化矽-氧化鋁。

較佳地，擔體包含氧化鋁及較佳擠出氧化鋁。較佳地，氧化鋁係 γ 氧化鋁。

氧化鋁擔體有利地具有在0.1與1.5 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 之間，較佳在0.4與1.1

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間之總孔隙體積。總孔隙體積係根據標準ASTM D4284由汞壓孔率測定法測量，其中濕潤角為 140° ，如Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. 所著之「Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications」, Academic Press, 1999之著作中所述，例如，藉助商標為Micromeritics™之型號Autopore III™裝置測量。

氧化鋁擔體之比表面積有利地在 5 與 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間，較佳在 10 與 $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間，更佳在 40 與 $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之間。本發明中藉由BET法根據標準ASTM D3663測量比表面積；此方法描述於以上引述之相同著作中。

在另一較佳情形下，該觸媒之擔體係含至少50重量%之氧化鋁之二氧化矽-氧化鋁。擔體之二氧化矽含量至多為50重量%，最通常係少於或等於45重量%，較佳少於或等於40重量%。

熟習此項技術者熟知矽之來源。舉例而言，可提及矽酸、呈粉末或膠態形式(矽溶膠)之二氧化矽及正矽酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。

當該觸媒之擔體係基於二氧化矽時，其包含超過50重量%之二氧化矽，且通常其僅包含二氧化矽。

根據一尤佳變體，擔體由氧化鋁、二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁組成。

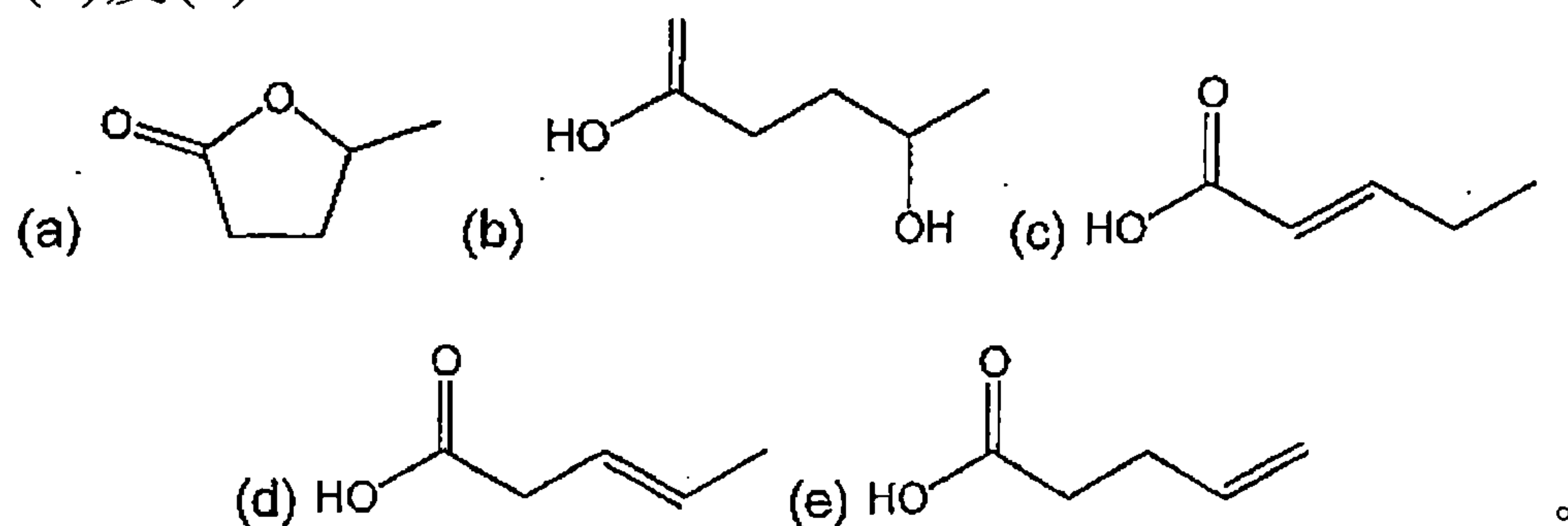
擔體亦可有利地進一步包含0.1至50重量%之沸石。在此情形下，可併入熟習此項技術者已知之所有沸石來源及所有相關製備方法。較佳地，沸石係選自以下之群：FAU、BEA、ISV、IWR、IWW、MEI、UWY，且較佳，沸石係選自以下之群：FAU及BEA，諸如沸石Y及/或 β 。

在某些特定情形下，單體亦可包含在浸漬之外引入(例如在製備擔體期間引入)之至少一部分VIB及VIII金屬、及/或至少一部分摻雜劑

(包括磷)及/或至少一部分含氧有機化合物(至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑或另一含氧添加劑)及/或含氮及/或硫之有機化合物。

擔體有利地呈珠粒、擠出物、丸粒或不規則非球形聚結物之形式，其具體形式係由壓碎步驟所造成。

本發明觸媒亦包含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。該 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及4-戊烯酸分別對應於以下描述之下式(a)、(b)、(c)、(d)及(e)：



2-戊烯酸及3-戊烯酸可係呈E或Z異構體或此等兩種異構體之混合物之形式。

觸媒上存在至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑提供相對於不含添加劑之觸媒及含添加劑之已知乾燥觸媒增加的活性。

不受任何理論限制，應注意，4-羥基戊酸或2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸可直接或間接地藉由 γ -戊內酯之水解而獲得。事實上， γ -戊內酯可藉由如由Raghunath V. Chaudhari在Top Catal (2012) 55:439-45中或由William N. Fishbein及Samuel P. Bessman在The Journal of Biological Chemistry, 第241卷，第21期，11月10日發佈，第4842至4847頁，1966中之著作所建議之水解生成4-羥基戊酸。後者隨後可在酸介質中脫水(J.Q. Bond、D.M. Alonso、R.M. West及J.A. Dumesic，

Langmuir, 2010, 26 (21), 第16291至16298頁), 從而產生2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之混合物。

根據一變體，觸媒上存在至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之添加劑可係歸因於單獨或以混合物形式按原樣添加此(等)添加劑。

根據另一變體，觸媒上存在至少一選自4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之添加劑可係歸因於添加至該觸媒前驅體或擔體之浸漬溶液中所含之 γ -戊內酯之水解及視情況可選之後續脫水步驟。

本發明觸媒上之選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之添加劑相對於觸媒之總重量之總含量在1與35重量%之間，較佳在2與30重量%之間，及更佳在3與25重量%之間。在製備觸媒期間，引入添加劑後之乾燥步驟係在低於200°C之溫度下進行，以較佳保留所引入添加劑之量的至少30%，較佳至少50%，及極佳至少70%，基於留在觸媒上之碳計算。

本發明觸媒除選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之添加劑以外可包含已知作為添加劑使用之另一有機化合物或有機化合物群。添加劑之功能係相對於無添加劑之觸媒增加催化活性。

在本文之餘下部分，「該等添加劑」意指至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。

更特定言之，本發明觸媒可進一步包含一或多種不同於該等添加劑之含氧有機化合物及/或一或多種含氮有機化合物及/或一或多種含硫有機化合物。較佳地，本發明觸媒可進一步包含一或多種不同於該等添加劑之含氧有機化合物、及/或一或多種含氮有機化合物。較佳地，有機化合物包含至少2個碳原子及至少一個氧原子及/或氮原子。

通常，該有機化合物係選自含一或多個化學官能之化合物，該等化學官能選自羧基、醇、硫醇、硫醚、磺、亞磺、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、脛、醯亞胺、肟、脲及醯胺官能。較佳地，該有機化合物係選自含兩個醇官能及/或兩個羧基官能及/或兩個酯官能及/或至少一個醯胺官能之化合物。

含氧有機化合物可為一或多種選自含一或多個選自羧基、醇、醚、醛、酮、酯或碳酸酯官能之化學官能之化合物。舉例而言，含氧有機化合物可為一或多種選自以下構成之群之化合物：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(分子量在200與1500 g/mol之間)、丙二醇、2-丁氧基乙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、三乙二醇二甲醚、甘油、苯乙酮、2,4-戊二酮、戊酮、乙酸、馬來酸、蘋果酸、丙二酸、蘋果酸、草酸、葡萄糖酸、酒石酸、檸檬酸、 γ -酮戊酸、琥珀酸 C_1 - C_4 二烷酯、乙醯乙酸甲酯、內酯、二苯并呋喃、冠醚、鄰苯二甲酸、葡萄糖及碳酸丙烯酯。

含氮有機化合物可為一或多種選自含一或多個選自胺或脛官能之化學官能之化合物。舉例而言，含氮有機化合物可為一或多種選自以下構成之群：乙二胺、二伸乙基三胺、己二胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、乙脛、辛胺、胍或呋唑。

含氧及氮有機化合物可為一或多種選自含一或多個選自羧酸、醇、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、脛、醯亞胺、醯胺、脲或肟官能之化學官能之化合物。舉例而言，含氧及氮有機化合物可為一或多種選自以下構成之群：1,2-環己二胺四乙酸、單乙醇胺(MEA)、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、丙胺酸、甘胺酸、氨基三乙酸(NTA)、N-(2-羥乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸(HEDTA)、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)、四甲基脲、麩胺酸、二甲基乙二醛二肟、二羥乙甘胺酸或三羥乙甘胺酸或內醯胺。

含硫有機化合物可為一或多種選自含一或多個選自硫醇、硫醚、磺或亞磺官能之化學官能之化合物。舉例而言，含硫有機化合物可為一或多種選自以下構成之群：硫代乙醇酸、2-羥基-4-甲硫基丁酸、苯并噻吩之磺酸化衍生物或苯并噻吩之亞磺化衍生物。

較佳地，有機化合物含氧，且較佳其係選自三乙二醇、二乙二醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、馬來酸、檸檬酸、二甲基甲醯胺、二羥乙甘胺酸或三羥乙甘胺酸。

當存在時，本發明觸媒上具有添加劑功能之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物(不同於該等添加劑)相對於觸媒之總重量之總含量係在1與30重量%之間，較佳在1.5與25重量%之間，及更佳在2與20重量%之間。

製備方法

本發明觸媒可藉由熟習此項技術者已知用於製備具有有機化合物作為添加劑之負載型觸媒之任何方法製備。

本發明觸媒可藉由包括以下步驟之製備方法製備：

a)使至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之磷與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，或使含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷之再生觸媒與至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑接觸，以得到觸媒前驅體，

b)在低於200°C之溫度下乾燥源自步驟a)之該觸媒前驅體，隨後不對其進行煅燒。

首先，將描述用於製備新製觸媒之方法，此後，將描述用於製備復原觸媒之方法。

製備新製觸媒之方法

接觸步驟a)包括若干個實施例，其不同尤其在於引入選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之時間，其可在浸漬金屬之同時進行(共同浸漬)、或在浸漬金屬後進行(後浸漬)、或最後在浸漬金屬前進行(前浸漬)。此外，接觸步驟可綜合至少兩個實施例，例如共同浸漬及後浸漬。稍後將描述此等不同實施例。各實施例(單獨或組合)可在一或多個步驟中進行。

需重點強調地，在其製備方法期間，本發明觸媒在引入選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑或任何其他含氧及/或氮及/或硫有機化合物之後不進行煅燒，以至少部分保留選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑或觸媒中之任何其他有機化合物。所謂煅燒，此處意指在含空氣或氧氣之氣體下於大於或等於200°C之溫度下進行之熱處理。

然而，觸媒前驅體可在引入至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑或任何其他含氧及/或氮及/或硫有機化合物之前經歷煅燒步驟，特定言之在視情況在磷及/或另一摻雜劑存在下浸漬VIB及VIII族元素之後(後浸漬)或者在使已使用之觸媒再生期間。包含本發明觸媒之VIB族及VIII族元素(亦稱為活性相)之氫化功能呈氧化物形式。

根據另一變體，觸媒前驅體在浸漬VIB族及VIII族元素之後(後浸漬)不經歷煅燒步驟，簡單對其乾燥。包含本發明觸媒之VIB族及VIII族元素(亦稱為活性相)之氫化功能不呈氧化物形式。

無論實施例為何者，接觸步驟a)通常包括至少一個浸漬步驟，較佳為乾法浸漬步驟，其中用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及視情況可選之磷之浸漬溶液浸漬擔體。在共同浸漬之情形下，下文詳細描述，此浸漬溶液進一步包含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基

戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑。VIB族及VIII族元素通常藉由浸漬引入，較佳藉由乾法浸漬或藉由使用過量溶液之浸漬。較佳地，所有VIB族及VIII族元素係藉由浸漬引入，較佳藉由乾法浸漬，不論實施例為何者。

VIB族及VIII族元素亦可部分地在形成該擔體期間與至少一種選作基質之氧化鋁凝膠混合時引入，然後剩餘氫化元素係隨後藉由浸漬引入。較佳地，當VIB族及VIII族元素部分地在混合之時引入，此步驟期間引入之VIB族元素之比例小於最終觸媒上引入之VIB族元素之總量之5重量%。

較佳地，VIB族元素係在引入VIII族元素之同時引入，不論引入方法如何。

熟習此項技術者熟知可使用之鉬前驅體。例如，在鉬來源中，可使用其氧化物及氫氧化物、鉬酸及鹽，尤其為鉍鹽，諸如鉬酸鉍、七鉬酸鉍、磷鉬酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)及其鹽及視情況可選之矽鉬酸($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$)及其鹽。鉬來源亦可為例如Keggin、lacunar Keggin、經取代之Keggin、Dawson、Anderson或Strandberg類型之雜聚化合物。較佳使用三氧化鉬及Strandberg、Keggin、lacunar Keggin或經取代之Keggin類型之雜聚陰離子。

熟習此項技術者亦熟知可使用之鎢前驅體。例如，在鎢來源中，可使用其氧化物及氫氧化物、鎢酸及鹽，尤其為鉍鹽，諸如鎢酸鉍、偏鎢酸鉍、磷鎢酸及其鹽及視情況可選之矽鎢酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)及其鹽。鎢來源亦可為例如Keggin、lacunar Keggin、經取代之Keggin、或Dawson類型之雜聚化合物。較佳使用氧化物及鉍鹽(諸如偏鎢酸鉍)或Keggin、lacunar Keggin或經取代之Keggin類型之雜聚陰離子。

可使用之VIII族元素之前驅體有利地選自VIII族元素之氧化物、

氫氧化物、鹼式碳酸鹽、碳酸鹽及硝酸鹽，例如較佳使用鹼式碳酸鎳、碳酸鈷或氫氧化鈷。

當存在時，磷可完全或部分藉由浸漬引入。較佳地，其係藉由浸漬，較佳乾法浸漬，使用含VIB族及VIII族元素之前驅體之溶液浸漬而引入。

該磷可有利地在任一用於浸漬氫化功能之步驟期間單獨或與至少一種VIB族及VIII族元素呈混合物引入，若此係分若干次引入。該磷亦可在浸漬至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑期間全部或部分引入(若此係與氫化功能分開引入)(稍後描述之後浸漬及前浸漬之情形)，其係在存在或不存在不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物下引入。亦可在合成擔體期間，於其任一合成步驟時引入。因此，可在混合所選氧化鋁凝膠基質(諸如例如及較佳氧化鋁前驅體羥基氧化鋁(勃姆石))之前、期間或之後引入。

較佳磷前驅體係正磷酸 H_3PO_4 ，但其鹽及酯(諸如磷酸銨)亦適宜。亦可與VIB族元素同時以Keggin、lacunar Keggin、經取代之Keggin或Strandberg類型之雜多陰離子形式引入磷。

有利地將選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑引入浸漬溶液，端視製備方法而定，浸漬溶液可為與含VIB及VIII族元素之溶液相同或不同之溶液，總量相當於：

-觸媒前驅體之選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑比VIB族元素之總莫耳比在0.2與2.0 mol/mol之間，較佳在0.3與1.7 mol/mol之間，較佳在0.5與1.5 mol/mol之間及極佳在0.8與1.2 mol/mol之間，其係基於引入浸漬溶液中之組分計算，及

-觸媒前驅體之選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸

或4-戊烯酸之添加劑比VIII族元素之總莫耳比在0.1與5.0 mol/mol之間，較佳在0.5與4.0 mol/mol之間，較佳在1.0與3.0 mol/mol之間及極佳在1.5與3.0 mol/mol之間，其係基於引入浸漬溶液中之組分計算。

本發明中所述任何浸漬溶液可包含熟習此項技術者已知之任何極性溶劑。該所用極性溶劑有利地選自甲醇、乙醇、水、苯酚、環己醇(單獨或以混合物使用)形成之群。該極性溶劑亦可有利地選自碳酸丙烯酯、DMSO(二甲基亞砷)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)或環丁砜(單獨或以混合物使用)形成之群。較佳地，使用極性質子溶劑。常見極性溶劑及其介電常數之清單可見於書籍「Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry」 C. Reichardt, Wiley-VCH，第3版，2003，第472至474頁中。極佳地，所用溶劑為水或乙醇，且尤佳地，溶劑為水。在一可行實施例中，浸漬溶液可不含溶劑。

當觸媒進一步包含選自硼、氟或硼及氟之混合物之摻雜劑時，此摻雜劑或此等摻雜劑之引入可以在不同製備步驟中且以不同方式與引入磷相同之方式完成。該摻雜劑可有利地在任一浸漬氫化功能之步驟期間單獨或與至少一種VIB族及VIII族元素呈混合物引入，若此係分若干次引入。該摻雜劑亦可在浸漬至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑期間全部或部分引入(若此係與氫化功能分開引入)(稍後描述之後浸漬及前浸漬之情形)，其係在存在或不存在不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物下引入。亦可從合成擔體開始，於其任一合成步驟時引入。因此，可在混合所選氧化鋁凝膠基質(諸如例如及較佳氧化鋁前驅體羥基氧化鋁(勃姆石))之前、期間或之後引入。

當存在時，該摻雜劑係有利地係呈與VIB族及VIII族元素之前驅體之混合物而全部或部分引入形成之擔體上，該擔體係藉由用包含金屬前驅體、磷前驅體及摻雜劑前驅體(且在共同浸漬實施例中亦包含

至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑)的溶液(較佳水溶液)乾法浸漬該擔體而形成。

硼前驅體可為硼酸、原硼酸 H_3BO_3 、二硼酸銨或五硼酸銨、氧化硼、硼酸酯。硼可例如藉助硼酸含於水/醇混合物亦或水/乙醇胺混合物之溶液引入。較佳地，若引入硼，則硼前驅體為原硼酸。

熟習此項技術者熟知可使用之氟前驅體。例如，氟陰離子可以氫氟酸或其鹽之形式引入。此等鹽係與鹼金屬、銨或有機化合物形成。在後一情形中，鹽係有利地於反應混合物中藉由有機化合物與氫氟酸間之反應形成。氟可例如藉由浸漬氫氟酸或氟化銨或氟化氫銨之水溶液引入。

當觸媒進一步包括選自含不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物之其他添加劑(除選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑以外)或其他添加劑之群時，此可引入步驟a)中之浸漬溶液。

觸媒上之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物比VIB族元素之莫耳比在0.05與5 mol/mol之間，較佳在0.1與4 mol/mol之間，較佳在0.2與3 mol/mol之間，其係基於引入浸漬溶液中之組分計算。

不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物相對於 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸之總和之總莫耳比在0.05與6 mol/mol之間，較佳在0.1與5 mol/mol之間，更佳在0.2與4mol/mol之間，其係基於引入浸漬溶液中之組分計算。

有利地，各浸漬步驟後，使經浸漬擔體成熟。成熟使得浸漬溶液均勻地分散於擔體內。

本發明中所述任何成熟步驟有利地在大氣壓力下進行，在水飽和氣氛及在17°C與50°C間之溫度及較佳在環境溫度下進行。通常，在

十分鐘與四十八小時之間，及較佳在三十分鐘與五小時之間之成熟時間係足夠。不排除使用更長時間，但並不一定提供任何改良。

根據本發明製備方法之步驟b)，步驟a)中所得觸媒前驅體(視情況熟化)在低於200°C之溫度下經歷乾燥步驟，但後續無煅燒步驟。

引入本發明中所述之該等添加劑後之任何乾燥步驟係在低於200°C，較佳在50與180°C之間，較佳在70與150°C之間及極佳在75與130°C之間之溫度下進行。

乾燥步驟有利地藉由熟習此項技術者已知之任何技術進行。有利地在大氣壓力或減壓下進行。較佳地，此步驟係在大氣壓力下進行。有利地在橫向床中使用空氣或任何其他熱氣體進行。

較佳地，當在固定床中進行乾燥時，所用氣體為空氣或惰性氣體，諸如氬氣或氮氣。極佳地，在橫向床中，在氮氣及/或空氣存在下進行乾燥。較佳地，乾燥步驟持續時間短，在5分鐘與4小時之間，較佳在30分鐘與4小時之間，及極佳在1小時與3小時之間。然後進行乾燥，以較佳保留至少30%在浸漬步驟期間引入之選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑，較佳地，此量係大於50%，及甚至更佳地大於70%，其係基於留在觸媒上之碳計算。當存在不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物時，進行乾燥步驟，以較佳保留引入量之至少30%，較佳至少50%及極佳至少70%，其係基於留在觸媒上之碳計算。

在乾燥步驟b)結束時，得到乾燥觸媒，其未接受任何後續煅燒步驟。

共同浸漬

根據用於製備(新製)觸媒之方法之步驟a)之第一實施例，該等VIB族元素、VIII族元素、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑組分及視情況可選之磷係藉由一或

多個共同浸漬步驟沉積於該擔體上，亦即該等VIB族元素、VIII族元素、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑組分及視情況可選之磷係同時引入該擔體中(「共同浸漬」)。根據一變體，步驟a)係以下步驟：

a')用至少一種含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得觸媒前驅體。

共同浸漬步驟較佳藉由乾法浸漬或用過量溶液浸漬進行。當此第一實施例包括使用若干個共同浸漬步驟，各共同浸漬步驟較佳接著中間乾燥步驟，其在低於200°C，有利地在50與180°C之間，較佳在70與150°C之間，極佳在75與130°C之間之溫度進行，視情況觀察浸漬與乾燥之間之成熟期。

極佳地，在藉由共同浸漬製備期間，VIB族及VIII族元素、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑、視情況可選之磷、視情況可選之另一選自硼及/或氟之摻雜劑及視情況可選之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物在形成該擔體後全部在步驟a)中藉由用含VIB族及VIII族元素之前驅體、至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑、視情況可選之磷前驅體、視情況可選之選自硼及/或氟之摻雜劑前驅體及視情況可選之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物之浸漬水溶液乾法浸漬該擔體而引入。

後浸漬

根據用於製備(新製)觸媒之方法之步驟a)之第二實施例，使至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑與含至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可

選之磷之乾燥並視情況經煅燒之浸漬擔體接觸，該擔體係基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁，以獲得觸媒前驅體。

此第二實施例係藉由至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之「後浸漬」進行製備。後者係例如藉由乾法浸漬進行。

根據此第二實施例，步驟a)之接觸包括以下連續步驟，其將在稍後進行詳細描述：

a1)用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及視情況可選之磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得經浸漬擔體，

a2)在低於200℃之溫度下乾燥步驟a1)中所得經浸漬擔體，以獲得乾燥經浸漬擔體，及視情況煅燒該乾燥經浸漬擔體，以獲得煅燒經浸漬擔體，

a3)用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬步驟a2)中所得乾燥並視情況浸漬擔體，以獲得觸媒前驅體，

a4)視情況地，使步驟a3)中所得觸媒前驅體成熟。

在利用後浸漬之該實施例之步驟a1)中，將VIB族及VIII族元素及視情況可選之磷引入擔體上可有利地藉由在擔體上用過量溶液進行一或多次浸漬操作或較佳藉由一或多次乾法浸漬，且較佳係藉由使用含金屬前驅體及較佳磷前驅體之溶液(較佳水溶液)對該擔體進行單次乾法浸漬而進行。

當進行若干個浸漬步驟時，各浸漬步驟較佳接著中間乾燥步驟，其在低於200℃，有利地在50與180℃之間，較佳在70與150℃之間，極佳在75與130℃之間進行，及視情況觀察浸漬與乾燥之間之成熟期。在引入至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯

酸或4-戊烯酸之添加劑之前，各中間乾燥步驟可接著在下文針對步驟a2)所述之條件下進行之煅燒步驟。

極佳地，在藉由後浸漬製備期間，VIB族及VIII族元素、視情況可選之磷、視情況可選之另一選自硼及/或氟之摻雜劑及視情況可選之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物在形成該擔體後全部在步驟a1)中藉由用含VIB族及VIII族元素之前驅體、磷前驅體及視情況可選之選自硼及/或氟之摻雜劑前驅體及視情況可選之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物之浸漬水溶液乾法浸漬該擔體而引入。

根據另一變體，VIB族及VIII族元素及視情況可選之磷、視情況可選之另一選自硼及/或氟之摻雜劑及視情況可選之不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物可在步驟a1)中連續藉由若干種含一或多種組分之浸漬溶液引入。

有利地，使步驟a1)中所得經浸漬擔體在上文針對熟化所述之條件下成熟。

根據步驟a2)，步驟a1)中所得經浸漬擔體在低於200℃之溫度下乾燥，以得到經浸漬擔體，在上述乾燥條件下乾燥。

視情況地，乾燥經浸漬擔體隨後可進行煅燒。煅燒通常係在介於200℃與900℃之間，較佳介於250℃與750℃之間之溫度下進行。煅燒時間通常介於0.5小時與16小時之間，較佳介於1小時與5小時之間。其通常在空氣下進行。煅燒使得VIB族及VIII族金屬之前驅體轉化為氧化物。

根據步驟a3)，用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬步驟a2)中所得乾燥經浸漬擔體，以獲得觸媒前驅體。

選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之

添加劑可有利地在一或多個步驟中藉由過量浸漬或藉由乾法浸漬或藉由熟習此項技術者已知之任何其他方式沉積。較佳地，該添加劑或該等添加劑係在存在或不存在如上所述溶劑下藉由乾法浸漬引入。

較佳地，用於步驟a3)中之浸漬溶液中之溶劑為水，其有利於工業規模之實施。

選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑係有利地以上述按照VIB族或VII族元素之莫耳比引入步驟a3)中之浸漬溶液。

當此外需要引入選自不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物之其他添加劑(除選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑以外)或其他添加劑之群時，此可藉由引入步驟a1)中之浸漬溶液及/或步驟a3)中之浸漬溶液或藉由在製備方法中步驟b)中最終乾燥之前之任何時間之其他浸漬步驟引入，應理解，其在引入後不進行煅燒步驟。此化合物係以上述比例引入。

根據步驟a4)，視情況地，使步驟a3)中所得觸媒前驅體在上述成熟條件下成熟。

根據本發明製備方法之步驟b)，視情況在步驟a4)中熟化之觸媒前驅體在低於200℃之溫度下經歷乾燥步驟，但後續無煅燒步驟，如上所述。

前浸漬

根據用於製備本發明(新製)觸媒之方法之步驟a)之第三實施例，使至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷與含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，以獲得觸媒前驅體。

此第三實施例係藉由至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯

酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之「前浸漬」進行製備。此係例如藉由乾法浸漬進行。

根據此第三實施例，步驟a)之接觸包括以下連續步驟，其將在稍後進行詳細描述：

a1')製備含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之至少一部分磷之擔體，

a2')用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及視情況可選之磷之浸漬溶液浸漬步驟a1')中所得擔體，以獲得觸媒前驅體，

a3')視情況地，使步驟a2')中所得觸媒前驅體成熟。

在使用前浸漬之該實施例之步驟a1')中，製備包含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及視情況可選之至少一部分磷之擔體。選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑可在製備擔體之任何時間，且較佳在成型期間或藉由於業已形成之擔體上浸漬引入。

若選擇將至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑引入先前形成之擔體上，後者可如針對後浸漬之步驟a3')所指示進行。隨後接著視情況可選之成熟步驟及藉由在如上所述之成熟及乾燥條件下在低於200°C之溫度下乾燥。

若選擇在成型期間引入，該成型較佳係藉由混合-擠出、造粒、油滴法、藉助旋轉台粒化或熟習此項技術者熟知之任何其他方法進行。較佳地，該成型係藉由混合-擠出進行，且 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸及/或4-戊烯酸可在混合-擠出期間任何時間引入。然後成型步驟結束時所得成型材料有利地在使得留下至少一部分該(等)添加劑之溫度下經歷熱處理步驟。

此適用於視情況存在於步驟a1')中之該擔體中之磷。磷可在製備擔體之任何時間，且較佳在成型期間或藉由於如上所述業已形成之擔

體上浸漬引入。若在成型期間僅引入磷，亦即無隨後藉由浸漬引入之選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑本身，則其引入後之煅燒可有利地在低於1,000℃之溫度下進行。

在利用前浸漬之該實施例之步驟a2')中，引入VIB族及VIII族元素及視情況可選之磷可有利地藉由在擔體上用過量溶液進行一或多次浸漬或較佳藉由一或多次乾法浸漬，且較佳藉由使用含一或多種金屬前驅體及視情況可選之磷前驅體之溶液(較佳水溶液)對該擔體進行單次乾法浸漬而進行。

有利地，使步驟a2')中所得觸媒前驅體在上述成熟條件下成熟。

當此外需要引入選自不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之有機化合物之其他添加劑(除選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑以外)或其他添加劑之群時，此可在成型期間在步驟a1')中或藉由浸漬引入擔體中，及/或在步驟a2')中或藉由在製備方法中步驟b)中最終乾燥之前之任何時間時之其他浸漬步驟引入浸漬溶液中，應理解，其在引入後不進行煅燒步驟。

上述三個實施例可如所述單獨地進行或混合地進行，以得到其他混合製備方法，端視技術及實際限制而定。

根據另一替代性實施例，根據步驟a)之接觸綜合至少兩種接觸方法，例如有機化合物之共同浸漬及有機化合物(其可與共同浸漬所使用者相同或不同)之後浸漬，條件係有機化合物中之至少一者係選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸。

根據此替代性實施例，步驟a)之接觸包括以下連續步驟：

a1'')藉由共同浸漬，使含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一種含氧及/或氮及/或硫之有機化合物及視情況可選之磷之溶液與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，以

獲得經浸漬擔體，

a2'')在低於200°C之溫度下乾燥源自步驟a1'')之經浸漬擔體，隨後不對其進行煅燒，以獲得乾燥經浸漬擔體，

a3'')使源自步驟a2'')之乾燥經浸漬擔體與含氧及/或氮及/或硫之有機化合物(與步驟a1'')中所用相同或不同)之溶液接觸，以獲得觸媒前驅體，

a4'')視情況地，使步驟a3'')中所得觸媒前驅體成熟，

且步驟a1'')或步驟a3'')中之有機化合物中之至少一者係選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸。

上述操作條件當然適用於此最後提及之實施例中情境。

製備復原觸媒之方法

本發明觸媒可為復原觸媒。此觸媒可藉由包括以下步驟之製備方法製備：

a)使含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷之再生觸媒與至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑接觸，以獲得觸媒前驅體，

b)在低於200°C之溫度下乾燥源自步驟a)之該觸媒前驅體，隨後不對其進行煅燒。

根據步驟a)，使再生觸媒與至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑接觸，以獲得觸媒前驅體。再生觸媒係已在催化單元及尤其加氫處理及/或加氫裂解中用作觸媒，且已經歷至少一個煅燒步驟以燒掉焦炭(再生)之觸媒。再生容許燒掉於其工業使用期間沉積於觸媒上之碳。其可藉由熟習此項技術者已知之任何方式進行。再生通常係在介於350與550°C之間、及最通常在400與520°C之間、或在420與520°C之間、或在450與520°C之間之溫

度下進行，少於500℃之溫度通常係有利。

再生觸媒以上文給定之各別比例包含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷。再生(煅燒步驟)後，再生觸媒之含VIB族及VIII族元素之氫化功能係呈氧化物形式。其亦可包含不同於磷之摻雜劑，如上所述。

根據此實施例，步驟a)之接觸包括以下連續步驟：

a1'')用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一VIB族元素組分、至少一VIII族元素組分及視情況可選之磷之再生觸媒，以獲得觸媒前驅體，

a2'')視情況地，使步驟a1'')中所得觸媒前驅體成熟。

較佳地，步驟a)中之接觸係藉由用含至少一選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬再生觸媒進行，以獲得觸媒前驅體。

選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑可有利地在一或多個步驟中藉由過量浸漬或藉由乾法浸漬或藉由熟習此項技術者已知之任何其他方式沉積。較佳地，選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑係在存在或不存在如上所述溶劑下藉由乾法浸漬引入。

較佳地，所用浸漬溶液中之溶劑為水，其有利於工業規模之實施。

選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑係有利地以上述按照VIB族或VII族元素之莫耳比引入浸漬溶液。

當此外需要引入選自不同於該等添加劑之含氧及/或氮及/或硫之

有機化合物之其他添加劑(除選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑以外)或其他添加劑之群時，此可在步驟a1'')中或藉由在製備方法中步驟b)中之最終乾燥之前之任何時間時之其他浸漬步驟引入浸漬溶液，應理解，在其引入後不進行煅燒步驟。此化合物係以上述比例引入。

根據步驟a2'')，視情況地，使步驟a1'')中所得觸媒前驅體在上述成熟條件下成熟。

根據本發明製備方法之步驟b)，視情況已在步驟a2'')期間熟化之觸媒前驅體在低於200℃之溫度下經歷乾燥步驟，但後續無煅燒步驟，如上所述。

硫化

在其用於加氫處理及/或加氫裂解反應之前，有利的是將根據本發明中所述引入方法中之任一者所得乾燥觸媒轉化為硫化觸媒，以形成其活性物質。此活化或硫化步驟係藉由熟習此項技術者熟知之方法進行，且有利地在硫還原氣氛下在氫氣或硫化氫存在下進行。

在根據本發明方法之各種製備方法之步驟b)結束時，該所得觸媒因此有利地接受硫化步驟，無需中間煅燒步驟。

該乾燥觸媒有利地進行非原位或原位硫化。硫化劑係 H_2S 氣體或用於激活烴原料之任何其他含硫化合物，其用於使觸媒硫化。該等含硫化合物有利地選自烷基二硫化物(諸如例如二甲基二硫化物(DMDS))、烷基硫化物(諸如例如二甲基硫化物)、硫醇(諸如例如正丁硫醇(或1-丁硫醇))、第三烷基多硫化物類型之多硫化物或熟習此項技術者已知用於使觸媒良好硫化之任何其他化合物。較佳地，觸媒係在硫化劑及含烴原料存在下原位硫化。極佳地，觸媒係在已添加二甲基二硫化物之含烴原料存在下原位硫化。

加氫處理及/或加氫裂解方法

最後，本發明亦係關於本發明觸媒或由本發明製備方法製得之觸媒在用於含烴餾份之加氫處理及/或加氫裂解之方法中之用途。

本發明觸媒(較佳事先經歷硫化步驟)有利地用於含烴原料之加氫處理及/或加氫裂解反應，諸如石油餾份、源自煤炭之餾份或產自天然氣之烴(視情況呈混合物形式)、或來自源自生物質之含烴餾份，且更特定言之用於含烴原料之氫化、加氫脫氮、加氫脫芳構化、加氫脫硫、加氫脫氧、加氫脫金屬或加氫轉化反應。

在此等用途中，本發明觸媒(較佳事先經歷硫化步驟)相對於先前技術之觸媒具有改良活性。此觸媒亦可有利地在原料針對催化裂解或加氫裂解之預處理，或渣油之加氫脫硫或柴油之深度加氫脫硫(ULSD，超低硫柴油)期間使用。

用於加氫處理方法中之原料係例如汽油(gasolines或gasoils)、真空汽油、常壓渣油、真空渣油、常壓餾出物、真空餾出物、重質燃油、油、蠟及石蠟、廢油、脫瀝青渣油或原油、得自熱或催化轉化方法之原料、木質纖維素原料或更一般地來自生物質之原料，其係單獨使用或以混合物形式使用。經處理之原料及特定言之彼等上文所述者通常包含雜原子，諸如硫、氧及氮，且就重質原料而言，最通常地，其亦包含金屬。

用於使用上述含烴原料之加氫處理反應之方法中之操作條件通常係如下：溫度有利地在180與450℃之間，及較佳在250與440℃之間，壓力有利地在0.5與30 MPa之間，及較佳在1與18 MPa之間，每小時空間速度有利地在0.1與20 h⁻¹之間及較佳在0.2與5 h⁻¹之間，且氫/原料比(表示為氫體積(在標準溫度及壓力條件下測量)/液體原料體積)有利地在50 l/l與5,000 l/l之間，及較佳80 l/l與2,000 l/l之間。

根據第一使用方法，該本發明加氫處理方法係一種加氫處理方法，且特定言之為石油餾份之加氫脫硫(HDS)方法，其在至少一種本

發明觸媒存在下進行。該本發明加氫處理方法旨在移除存在於該石油餾份中之含硫化合物，以達到當前環境標準，亦即至多10 ppm之允許硫含量。亦可降低待加氫處理之石油餾份中之芳族化合物及氮含量。

待根據本發明方法加氫處理之該石油餾份含0.02至5.0重量%之硫。其有利地源自直接蒸餾(或直餾石油)、來自煉焦單元、來自減黏裂煉單元、來自蒸汽裂解單元、來自較重質原料之加氫處理及/或加氫裂解單元及/或來自催化裂解單元(流體催化裂解)。該汽油餾份較佳具有至少90%在大氣壓力下沸點介於250°C與400°C之間的化合物。

該本發明汽油餾份之加氫處理方法係在以下操作條件下進行：溫度介於200與400°C之間，較佳介於300與380°C之間，總壓力介於2 MPa與10 MPa之間，且更佳介於3 MPa與8 MPa之間，其中氫體積比含烴原料體積之比(表示為氫體積(在標準溫度及壓力條件下測量)/液體原料體積)介於100與600公升/公升之間，及更佳介於200與400公升/公升之間，且每小時空間速度介於1與10 h⁻¹，較佳介於2與8 h⁻¹之間。HSV相當於以小時計之接觸時間之倒數，且定義為利用本發明加氫處理方法之反應單元中裝載之液體含烴原料之體積流速對觸媒體積之比。進行該本發明石油餾份之加氫處理方法之反應單元較佳在固定床、移動床或沸騰床中操作，較佳在固定床中。

根據第二使用方法，該本發明加氫處理及/或加氫裂解方法係真空蒸餾餾份之加氫處理(特定言之芳族化合物之及加氫脫硫、加氫脫氮、氫化)及加氫裂解方法，其在至少一種本發明觸媒存在下進行。根據情形，該本發明加氫處理及/或加氫裂解方法(另外稱為加氫裂解預處理或加氫裂解方法)旨在移除該蒸餾餾份中存在之含硫化合物、含氮化合物或芳族化合物，以進行預處理，然後在催化裂解或加氫轉化方法中轉化，或對蒸餾餾份加氫裂解，其視情況事先已進行預處理(若需要)。

可藉由上述真空餾出物之加氫處理及/或加氫裂解方法處理各種原料。通常，其包含至少20體積%及通常至少80體積%之在大氣壓力下沸點高於340℃之化合物。原料可為例如真空餾出物及源自自潤滑油基質萃取芳族化合物之單元或源自給潤滑油基質及/或脫瀝青油脫蠟之溶劑之原料，或者原料可為源自費托(Fischer-Tropsch)方法之脫瀝青油或石蠟或者上述原料之任何混合物。一般而言，原料在大氣壓力下具有大於340℃之T5沸點，且更佳在大氣壓力下仍大於370℃，亦即原料中存在之95%化合物具有大於340℃，且更佳仍大於370℃之沸點。本發明方法中處理之原料之氮含量通常大於200 ppm(按重量計)，較佳在500與10,000 ppm之間(按重量計)。本發明方法中處理之原料之硫含量通常在0.01與5.0重量%之間。原料可視情況包含金屬(例如鎳及釩)。瀝青烯含量通常小於3,000 ppm(按重量計)。

加氫處理及/或加氫裂解觸媒通常在氫氣存在下，在溫度大於200℃，通常在250℃與480℃之間，有利地在320℃與450℃之間，較佳在330℃與435℃之間，在壓力大於1 MPa，通常在2與25 MPa之間，較佳在3與20 MPa之間，空間速度在0.1與20.0 h⁻¹之間，及較佳0.1至6.0 h⁻¹，較佳0.2至3.0 h⁻¹，且引入之氫氣量使得氫公升數/烴公升數之體積比(表示為氫體積(在標準溫度及壓力條件下測量)/液體原料體積)介於80與5,000 1/1之間及最通常介於100與2,000 1/1之間下與上述原料接觸。此等用於本發明方法之操作條件通常使得可達成每次通過時轉化成在大氣壓力下之沸點小於340℃，且更佳在大氣壓力下之沸點仍小於370℃的產物大於15%且甚至更佳在20與95%之間。

使用本發明觸媒對真空餾出物進行加氫處理及/或加氫裂解之方法涵蓋介於溫和加氫裂解至高壓加氫裂解範圍內之壓力及轉化率範圍。所謂溫和加氫裂解意指導致適度轉化，通常小於40%，且在低壓，通常介於2 MPa與6 MPa之間下操作之加氫裂解。本發明觸媒可

單獨用於以固定床模式之單個或若干個觸媒床中，用於一或多個反應器中，用於所謂之一步加氫裂解系統中，對未轉化餾份進行或不進行液體再循環，或用於所謂兩步加氫裂解系統中，視情況與位於本發明觸媒上游之加氫精製觸媒組合使用。

根據本第三使用方法，該本發明加氫處理及/或加氫裂解方法有利地在流化床催化裂解方法(或用於流體催化裂解之FCC方法)中用作預處理。就溫度範圍、壓力範圍、氫再循環比及每小時空間速度而言，預處理之操作條件通常與上文針對真空餾出物之加氫處理及/或加氫裂解方法所述之彼等相同。FCC方法可習知地如熟習此項技術者所已知般，在適宜裂解條件下進行，以產生較低分子量之含烴產物。催化裂解之簡要說明可見於例如ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991，第61至64頁中。

根據第四使用方法，該本發明加氫處理及/或加氫裂解方法係汽油餾份之加氫處理(特定言加氫脫硫)方法，其在至少一種本發明觸媒存在下進行。

與其他加氫處理方法不同，汽油之加氫處理(特定言之加氫脫硫)必須可滿足兩個矛盾條件：確保汽油之深度加氫脫硫及限制存在之不飽和化合物之氫化，以限制辛烷值之損失。

原料通常為蒸餾範圍介於30與260°C間之烴餾份。較佳地，此烴餾份為汽油類餾份。極佳地，汽油餾份係源自(例如)催化裂解單元(流體催化裂解)之烯烴汽油餾份。

加氫處理過程由使烴與本發明觸媒及氫氣在以下條件下接觸組成：溫度介於200與400°C之間，較佳介於230與330°C之間，總壓力介於1與3 MPa之間，較佳介於1.5與2.5 MPa之間，每小時空間速度(HSV) (定義為原料之體積流速相對於觸媒體積)介於1與10 h⁻¹之間，較佳介於2與6 h⁻¹之間，且氫/汽油原料體積比介於100與600 Nl/I之

間，較佳介於200與400 Nl/l之間。

汽油之加氫處理過程可在一或多個連續固定床類型或沸騰床類型之反應器中進行。若該方法係藉助至少兩個連續反應器進行，則可提供用於自源自第一加氫脫硫反應器之流出物移除H₂S之裝置，然後在第二加氫脫硫反應器中處理該流出物。

下文給出之實例證實本發明方法製備之觸媒之活性相對於先前技術觸媒顯著增加，且解釋本發明，但卻不限制其範圍。

實例

實例1：製備在氧化鋁上但不含有機化合物之CoMoP觸媒C1及C2(並非根據本發明)

將鈷、鉬及磷添加至氧化鋁擔體，其BET表面積為230 m²/g、由汞壓孔率測定法獲得之孔隙體積為0.78 ml/g及由汞壓孔率測定法測定之平均孔隙直徑(定義為中值體積粒徑)為11.5 nm且呈「擠出物」形式。浸漬溶液係藉由在90℃下將氧化鉬(24.34 g)及氫氧化鈷(5.34 g)溶解於7.47 g 85%磷酸水溶液中製備。乾法浸漬後，讓擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12 h，然後在90℃下乾燥16小時。由此獲得之乾燥觸媒前驅體表示為C1。在450℃下將該觸媒前驅體C1煅燒2小時得到煅燒觸媒C2。然後，表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C1及C2之最終組成如下：MoO₃ = 22.5 ± 0.2重量%，CoO = 4.1 ± 0.1重量%，且P₂O₅ = 4.0 ± 0.1重量%。

實例2：藉由共同浸漬製備在氧化鋁上之CoMoP觸媒C3及C4 (並非根據本發明)、C5及C6 (根據本發明)

將鈷、鉬及磷添加至上文在實例1中所述呈「擠出物」形式之氧化鋁擔體。浸漬溶液係藉由在90℃下將氧化鉬(28.13 g)及氫氧化鈷(6.62 g)溶解於7.88 g 85%磷酸水溶液中製備。使上述混合物均質化之後，添加37.79 g檸檬酸，然後藉由添加水將溶液體積調整為擔體之孔

隙體積。(檸檬酸)/Mo莫耳比等於1 mol/mol，且(檸檬酸)/Co莫耳比等於2.8 mol/mol。乾法浸漬後，讓擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12 h，然後在120℃下乾燥16小時。由此獲得之乾燥觸媒前驅體表示為C3。表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C3之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.7 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.2 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 3.8 \pm 0.1$ 重量%。

以類似於觸媒C3之方式製備觸媒C4，但在均質化後，添加含鈷、鉬及磷、三乙二醇(TEG)之金屬溶液，以1莫耳/莫耳鉬或2.8莫耳/莫耳鈷之比例再次添加。讓觸媒C4在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12 h，然後在120℃下乾燥16小時。表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C4之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.6 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.1 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 3.9 \pm 0.1$ 重量%。

本發明觸媒C5及C6係如下製備。將鈷、鉬及磷添加至實例1中所述呈「擠出物」形式之氧化鋁擔體。浸漬溶液係藉由在90℃下將氧化鉬(78.75 g)及氫氧化鈷(18.54 g)溶解於22.08 g 85%磷酸水溶液中製備。在使上述混合物均質化後，以相對於鉬之等莫耳比例(亦即2.8莫耳/莫耳鈷)將 γ -戊內酯添加至溶液，從而產生觸媒C5。依相同之方式，以相對於鉬之等莫耳比例(亦即2.8莫耳/莫耳鈷)添加4-羥基戊酸至溶液，從而產生觸媒C6。在各次浸漬前藉由添加水將溶液體積調整為擔體之孔隙體積。乾法浸漬後，讓兩種觸媒之擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12小時，然後在120℃下乾燥16小時。然後，表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C5之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.4 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.0 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4.0 \pm 0.1$ 重量%。然後，表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C6之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.3 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 3.8 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4.2 \pm 0.1$ 重量%。

實例3：藉由前浸漬製備在氧化鋁上之**CoMoP觸媒C7**(根據本發明)

將24.7 g γ -酮戊酸稀釋於水中，以得到總體積等於擔體孔隙體積之溶液，將其添加至上文實例1中所述呈「擠出物」形式之氧化鋁擔體。然後由此形成之溶液在擔體上乾法浸漬，然後在環境溫度下在水飽和氣氛中觀察3小時之成熟時間，接著在120℃下乾燥2小時。然後用新製浸漬溶液浸漬經修飾擔體，該浸漬溶液係藉由使氧化鉬(27.00 g)及氫氧化鈷(6.36 g)熱溶解於7.57 g 85%磷酸水溶液中，小心地藉由添加水將此最後提及溶液之體積調整為先前經修飾擔體之孔隙體積。乾法浸漬後，讓擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化3 h，然後在120℃下乾燥16小時，得到觸媒C7。表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C7之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.5 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.1 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4.0 \pm 0.1$ 重量%。所用量係使得 γ -戊內酯之量為1莫耳/莫耳鉬及2.8莫耳/莫耳鈷。

實例4：藉由共同浸漬製備在氧化鋁上之**CoMoP觸媒C8**(並非根據本發明)及**C9**(根據本發明)(低有機化合物/Mo比)

如製備觸媒C3一般，將鈷、鉬及磷添加至上文在實例1中所述呈「擠出物」形式之氧化鋁擔體。然而，在製備浸漬溶液期間，檸檬酸/鉬莫耳比在此情形下等於0.25 mol/mol或0.70莫耳檸檬酸/莫耳鈷。乾法浸漬後，讓擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12小時，然後在120℃下乾燥16小時。由此獲得之乾燥觸媒前驅體表示為C8。表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C8之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.5 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.0 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 3.9 \pm 0.1$ 重量%。

如製備觸媒C5一般，將鈷、鉬及磷添加至上文在實例1中所述呈「擠出物」形式之氧化鋁擔體。然而，在製備浸漬溶液期間， γ -戊內

酯比鉬之莫耳比固定為0.25 mol/mol，亦即0.70莫耳 γ -戊內酯/莫耳鈷。乾法浸漬後，讓擠出物在環境溫度下在水飽和氣氛下熟化12小時，然後在120℃下乾燥16小時。由此獲得之乾燥觸媒前驅體表示為C9。然後表示為氧化物形式並參考乾燥觸媒質量之觸媒C9之最終組成如下： $\text{MoO}_3 = 22.3 \pm 0.2$ 重量%， $\text{CoO} = 4.1 \pm 0.1$ 重量%，且 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4.3 \pm 0.1$ 重量%。

實例5：評估汽油之HDS中之觸媒C1、C2、C3、C4及C8（並非根據本發明）及C5、C6、C7及C9（根據本發明）

在汽油之HDS中測試觸媒C1、C2、C3、C4及C8（並非根據本發明）及C5、C6、C7及C9（根據本發明）。

所用汽油原料之特徵：在15℃下之密度： 0.8522 g/cm^3 ，硫：1.44重量%。

-模擬蒸餾：

- IBP：155℃
- 10%：247℃
- 50%：315℃
- 90%：392℃
- FBP：444℃。

在具有橫向固定床之等溫試驗級反應器中進行該測試，其中流體自底部循環至頂部。在藉助測試用汽油之壓力下在單元中於350℃下原位硫化後，向其添加2重量%二甲基二硫化物，加氫脫硫測試係在以下操作條件下進行：總壓力為7 MPa，觸媒體積為30 cm^3 ，溫度為330至360℃，氫氣流速為24 l/h，且原料流速為60 cm^3/h 。

所測試觸媒之催化性能顯示於表1中。其為基於選定為參考之比較觸媒(C2)以攝氏度表示：其對應欲施加以在流出物中達成50 ppm硫之溫度差。負值表明較低溫度時達到目標硫含量，且因此活性增加。

正值表明較高溫度時達到目標硫含量，且因此活性損失。所得結果呈現於表1中。

表1清楚顯示，由 γ -戊內酯，但是亦由4-羥基戊酸提供之催化效應增加。事實上，觸媒C5、C6及C7(根據本發明)之活性大於彼等所有其他評估之相同莫耳比例之有機化合物(1 mol/mol_{Mo})之觸媒所得之活性。

相同量之添加劑亦使增量最大化；觸媒C5及C6之活性大於分別以檸檬酸或TEG獲得之具有較小活性之觸媒C3及C4。

觸媒C7之活性仍遠高於不含 γ -戊內酯或4-羥基戊酸之基本觸媒C2或乾燥觸媒C1。

本發明觸媒之優勢在較低比例有機化合物時仍顯著，如由觸媒C9所顯示，因此其具有 γ -戊內酯大於其他化合物之內在有效性，因此，有必要引入較高比例之化合物，以觀察到顯著催化效應。

表1：汽油之加氫脫硫中，等體積之觸媒C1、C2、C3、C4及C8(並非根據本發明)及C5、C6、C7及C9(根據本發明)相對於觸媒C2(並非根據本發明)之相對活性

觸媒 (比較或根據本發明)	所用有機化合物 及莫耳比/Mo	引入有機化合物之 方法 (後-/共同-/前浸漬)	加熱處理	HDS活性
C1 (比較)	無	N/A	乾燥 120°C	基準+ 1.1°C
C2 (比較)	無	N/A	煅燒	基準
C3 (比較)	檸檬酸-1.0	共同	乾燥 120°C	基準-3.1°C
C4 (比較)	TEG-1.0	共同	乾燥 120°C	基準-5.3°C
C5 (本發明)	γ -戊內酯-1.0	共同	乾燥 120°C	基準-7.3°C

C6 (本發明)	4-羥基戊酸-1.0	共同	乾燥 120℃	基準-6.8℃
C7 (本發明)	γ-戊內酯-1.0	前	乾燥 120℃	基準-6.2℃
C8 (比較)	檸檬酸-0.25	共同	乾燥 120℃	基準-2.2℃
C9 (本發明)	γ-戊內酯-0.25	共同	乾燥 120℃	基準-4.4℃

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種觸媒，其包括基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIII族元素、至少一種VIB族元素、至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及磷，該磷含量係0.1至20重量%，表示為 P_2O_5 相對於該觸媒之總重量，且該觸媒中磷比VIB族元素之莫耳比率係大於或等於0.05。
2. 如請求項1之觸媒，其中該VIB族元素之含量係在5與40重量%之間，表示為VIB族金屬之氧化物相對於該觸媒之總重量，且該VIII族元素之含量係在1與10重量%之間，表示為VIII族金屬之氧化物相對於該觸媒之總重量。
3. 如請求項1或2之觸媒，其中該觸媒中VIII族元素比VIB族元素之莫耳比係在0.1與0.8之間。
4. 如請求項1或2之觸媒，其中選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑相對於該觸媒總重量之總含量係在1與35重量%之間。
5. 如請求項1或2之觸媒，其額外包含不同於選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之有機化合物，該有機化合物含氧及/或氮及/或硫。
6. 如請求項5之觸媒，其中該有機化合物係選自含一或多個選自以下之化學官能之化合物：羧基、醇、硫醇、硫醚、磺、亞磺、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腓、醯亞胺、脞、脲及醯胺官能。
7. 如請求項6之觸媒，其中該有機化合物係選自三乙二醇、二乙二醇、乙二胺四乙酸、馬來酸、檸檬酸、二甲基甲醯胺、二羥乙

甘胺酸或三羥乙甘胺酸。

8. 如請求項1或2之觸媒，其中該擔體包含0.1至50重量%之沸石。
9. 如請求項1或2之觸媒，其中其係至少部分硫化。
10. 一種製備如請求項1至9中任一項之觸媒之方法，其包括以下步驟：
 - a)使至少一種VIB族元素組分、至少一種VIII族元素組分、至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及磷與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，或使含基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIB族元素組分、至少一種VIII族元素組分及磷之再生觸媒與至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑接觸，以得到觸媒前驅體，
 - b)在低於200℃之溫度下乾燥源自步驟a)之該觸媒前驅體，隨後不對其進行煅燒。
11. 如請求項10之方法，其中步驟a)係以下步驟：
 - a')用至少一種含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得觸媒前驅體。
12. 如請求項10之方法，其中步驟a)包括以下步驟：
 - a1)用至少一種含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及磷之溶液浸漬基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體，以獲得經浸漬擔體，
 - a2)在低於200℃之溫度下乾燥步驟a1)中所得之經浸漬擔體，以獲得乾燥經浸漬擔體，及視情況煅燒該乾燥經浸漬擔體，以獲得煅燒經浸漬擔體，

a3)用含至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬步驟a2)中所得之乾燥並視情況煅燒之經浸漬擔體，以獲得觸媒前驅體，

a4)視情況地，使步驟a3)中所得之觸媒前驅體成熟。

13. 如請求項10之方法，其中步驟a)包括以下步驟：

a1')製備包含至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑及至少一部分磷之擔體，

a2')用含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素及磷之浸漬溶液浸漬步驟a1')中所得之擔體，以獲得觸媒前驅體，

a3')視情況地，使步驟a2')中所得之觸媒前驅體成熟。

14. 如請求項10之方法，其中步驟a)包括以下步驟：

a1'')藉由共同浸漬，使含至少一種VIB族元素、至少一種VIII族元素、至少一種含氧及/或氮及/或硫之有機化合物及磷之溶液與基於氧化鋁或二氧化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體接觸，以獲得經浸漬擔體，

a2'')在低於200℃之溫度下乾燥源自步驟a1'')之經浸漬擔體，隨後不對其進行煅燒，以獲得乾燥經浸漬擔體，

a3'')使源自步驟a2'')之乾燥經浸漬擔體與含氧及/或氮及/或硫之有機化合物(與步驟a1'')中所用者相同或不同)之溶液接觸，以獲得觸媒前驅體，

a4'')視情況地，使步驟a3'')中所得之觸媒前驅體成熟，

且步驟a1'')或步驟a3'')中之有機化合物中之至少一者係選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸。

15. 如請求項10之方法，其中步驟a)包括以下步驟：

a1''')用含至少一種選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之添加劑之浸漬溶液浸漬含基於氧化鋁或二氧

化矽或二氧化矽-氧化鋁之擔體、至少一種VIB族元素組分、至少一種VIII族元素組分及磷之再生觸媒，以獲得觸媒前驅體，

a2''')視情況地，使步驟a1''')中所得之觸媒前驅體成熟。

16. 如請求項10至15中任一項之方法，其中選自 γ -戊內酯、4-羥基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸或4-戊烯酸之該(等)添加劑比該(等)VIII族元素之總莫耳比係在0.1與5.0 mol/mol之間。
17. 一種如請求項1至9中任一項之觸媒或如請求項10至16中任一項之方法所製備之觸媒之用途，其係用於含烴餾份之加氫處理及/或加氫裂解之方法中。