

發明專利說明書 200425950

(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： 93104318

※ 申請日期：※IPC分類： B01J 23/882
F32.20

壹、發明名稱：(中文/英文)

催化劑組合物之製備及用途

CATALYST COMPOSITION PREPARATION AND USE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE THE
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 拉斯洛 杜莫克斯

DOMOKOS, LASZLO

2. 赫馬紐斯 瓊津

JONGKIND, HERMANUS

3. 約翰尼斯 安東尼斯 羅伯 范 芬

VAN VEEN, JOHANNES ANTHONIUS ROBERT

住居所地址：(中文/英文)

1.-3.均 荷蘭阿姆斯特丹市貝休斯路3號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE
NETHERLANDS

國籍：(中文/英文)

1. 匈牙利 HUNGARY

2.-3.均荷蘭 THE NETHERLANDS

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：年
月日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 歐洲專利機構；2003年02月24日；03251094.3
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利機構；2003年02月24日；03251094.3
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於具有高金屬含量之催化劑組合物、其製法及於氫化處理(尤其加氫脫硫作用及加氫脫氮作用)中之用途。

【先前技術】

氫化處理反應涉及施氫於基板，其通常係在升溫及升壓下，於用以造成基板之物體或化學變化之催化劑存在下進行。大多數此等氫化處理反應係在精煉廠操作中發生(其中基板為原料)。

習用的氫化處理催化劑通常為氫化金屬沉澱於耐火性氧化物材料上之載體形式，其中每一成分之選擇及含量係受最終用途決定。技藝中通用之耐火性氧化物材料為非結晶或結晶形式之氧化鋁、氧化矽及其組合(雖然就某些應用而言，可使用諸如二氧化鈦等材料)。此等氧化物材料可具有一些固有的催化活性，但通常僅提供活性金屬化合物固定於其上之支持。此等金屬通常為選自週期表第VIII族及第VIB族之基底或貴金屬(係於製造期間以氧化形式沉澱)；於基底金屬之例子中，氧化物接著係於使用前經硫化，以提高其活性。

針對氫化處理作用及尤其針對加氫脫硫作用(HDS)(尤其柴油餾分之深度脫硫作用)技藝，亦揭示者為含有耐火性氧化物材料之催化劑組合物，但其係經由共沉澱作用而製得。歐洲專利說明書EP-A-1090682揭示一種此類共沉澱作用

提議，用以製備氫化處理催化劑，此催化劑具有許多性質，含結晶相(例如 α -二氧化鋁，必要時供檢視高活性及賦予機械強度，以及因而於商業應用中賦予較長的使用壽命)。

藉由共沉澱作用，藉著使金屬化合物與載體材料間得以密切接觸，及因而於成型前使金屬得以分散遍及載體材料，可嘗試合併分散的金屬內容物於習用的載體材料中。此與習用的浸漬技術(僅少量金屬沉澱物是可能的)相對比，因為已形成成型的載體，且對於金屬離子或化合物變為分散遍及催化劑支持物有擴散及空間限制。

已揭示用於例如精煉流之氫化處理之替代的催化劑形式。一種此催化劑群稱為'塊狀催化劑'。此等催化劑係僅形成自金屬化合物(通常藉共沉澱技術)，並且不需要催化劑載體或支持物；請參見例如 WO 00/42119 及美國專利 US-6,162,350。二公開案揭示塊狀第 VIII 族及第 VIb 族金屬催化劑。美國專利 US-6,162,350 揭示此等催化劑可含有每一金屬類型之一或多種，且實例顯示出 NiMo、NiW 及最佳的 NiMoW 塊狀催化劑。已揭示二種製備途徑；一為利用完全溶解的金屬，且另一者係於質子性液體(例如水)存在下(必須至少一金屬係於添加、混合及反應步驟期間至少部分地於固態中)利用金屬接觸及反應。材料據稱大體上為具有獨特 X-射線繞射圖案(於 $d=2.53\text{\AA}$ 及 $d=1.70\text{\AA}$ 處顯示結晶峰)之非結晶態。

美國專利 US-61162,350(及 WO 00/42119)之較優者為無黏著劑合併於最終催化劑組合物中，因為塊狀催化劑組合物

之活性可能降低(第14欄, 第10至114行)。然而, 倘若欲使用黏著劑, 則所生成的催化劑組合物包含嵌入黏著劑中之塊狀催化劑顆粒(具有大體上維持於所生成的催化劑組合物中之塊狀催化劑顆粒形態)(第14欄, 第24至30行)。黏著劑(當存在時)較佳係於成型前添加, 但可在催化劑製備中之任一階段添加。實施例12至14顯示於成型前之黏著劑添加; 實施例15顯示添加氧化鋁以形成具有約8重量%氧化鋁之NiMoW-氧化鋁組合物, 其中氧化鋁係'於製備塊狀催化劑組合物期間存在'(但對於如何進行無任一細節), 同時保存塊狀催化劑顆粒之獨立形態。就任一此等實施例之含黏著劑催化劑而言, 未提供活性數據。

經由使用質子性液體及至少一金屬(至少部分地為固態形式)之途徑, 三金屬塊狀催化劑顆粒之製法亦揭示於WO 00/41810。於此中, 所製得之材料經描述為, 當第VIb族金屬為鉬、鎢及視需要選用鉻時, 具XRD圖案為其中在 $2\theta=53.6^\circ(\pm 0.7^\circ)$ 之半最大峰值處之特徵全寬度不超過 2.5° , 或當第VIb族金屬為鎢及鉻時, 不超過 4° , 或當第VIb族金屬為鉬及鉻時, 在 $2\theta=63.5^\circ(\pm 0.6^\circ)$ 之半最大峰值處之特徵全寬度不超過 4° , 其中所有金屬係呈氧化態。再者, 黏著劑不是較佳的, 但可能存在, 以提供最終催化劑組合物中之機械強度, 其中塊狀催化劑顆粒大體上仍保持獨立形態。

於Journal of Catalysis 159, 236-245 (1996)中, Landau等人比較習用NiMo及CoMo催化劑對沉澱的塊狀NiMo催化劑

及共沉澱的NiMo-二氧化矽沉澱物(以氧化物為基準，係含10.1重量%之SiO₂)/於二苯并噻吩(DBT)及4,6-二甲基二苯并噻吩(DMDBT)之含硫基板上之HDS活性。此中之共沉澱催化劑，係藉由添加二氧化矽粉末於(完全溶解的)硝酸鎳與對鉬酸銨之水溶液，且接著引入氫氧化銨作為沉澱劑而製得；藉乾燥(即蒸發作用)回收產物催化劑。結果是可變的；就DBT而言，塊狀催化劑或含二氧化矽變體皆無法證實比得上習用CoMo催化劑之HDS活性；就DMDBT而言，其HDS活性為較佳。文章指出催化區/結構(例如Mo(W)S₂催化劑、塊狀NiMo顆粒及Ni-Mo-Al單層及MoS₂催化劑邊平面)之最適化，俾得到供石油粗柴油用之有效的深度脫硫催化劑。

於精煉程序中，原料含有許多污染物，其中主要者為硫及氮。雖然硫還原作用總是必要的，但關於自汽車排放之氣體之逐漸嚴格的法規正驅動可提高超低硫燃料之催化劑之需求。就有效的HDS活性而言，尤其就針對環境理由所需之深度脫硫化作用而言，催化劑必須有效於去除所有硫化合物(無論單一或絡合的)。氮污染物，當含量較低時，對於催化劑可具有嚴重的毒化效果，且亦不利地影響最終產物貯存安定性及品質。對於催化劑之毒化效果使得有效於例如純化學原料之HDS之催化劑，當接觸不純的精煉廠原料時，可能是無效或短壽命的。

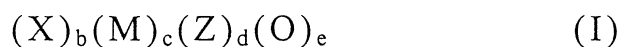
因此，對於具硫及氮污染物二者之原料之氫化處理催化劑有特別需求，該催化劑對於含單一及絡合硫之混合物於氮污染物存在下具有明顯的加氫脫硫活性，但甚至更適當

地亦具有高或改良的加氫脫氮(HDN)活性。

【發明內容】

本案發明人意外地發現，由Landau等人揭示之'塊狀催化劑'類型之共沉澱催化材料(當經由新製備技術製備時)及先前未揭示之新穎的氧化催化劑組合物，針對用於簡單基板(例如噻吩)及用於烴原料中之絡合硫基板二者之HDS，具有明顯的活性(再者，於後例中未受到氮污染物影響，但當用以處理具有硫及氮污染物二者存在之烴原料時，具有意外地高的HDN活性)。所發現之HDS及HDN活性明顯地高於針對習知的市售加氫處理催化劑所發現及針對'塊狀催化劑'所發現之活性，其中塊狀催化劑顆粒係藉由已揭示於技藝中之技術而製得。此等催化劑組合物之較佳形式據發現具有其自身獨特的結構(與針對先前技藝之塊狀催化劑顆粒所述者不同)。

因此，本發明提供一種製備以下通式之催化劑組合物的方法，其係以氧化物為基準：



其中

X 代表至少一種第VIII族非貴金屬；

M 代表至少一種第VIb族非貴金屬；

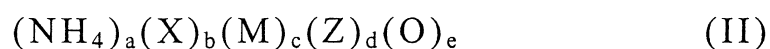
Z 代表一或多種選自由鋁、矽、鎂、鈦、鋯、硼及鋅組成之群元素；

O 代表氧；

b及c中之一為整數1；及

d及e以及b及c中之另一者每一為大於0之數目，使得b:c之莫耳比例係在0.5:1至5:1之範圍內，d:c之莫耳比例係在0.2:1至50:1之範圍內，及e:c之莫耳比例係在3.7:1至108:1之範圍內；

其包含於100至600°C之溫度範圍內加熱以下通式之組合物



其中

a為大於0之整數，且X、M、Z、O、b、c、d及e係定義如上，

其中通式II之組合物係為淤漿形式或視情況於在20至95°C溫度範圍內老化最少10分鐘而自淤漿回收，該淤漿係在足以生成組合物II之溫度下及達一段時間，藉由在質子性液體中(共)沉澱至少一種第VIII族非貴金屬化合物、至少一種第VIb族非貴金屬化合物、至少一種耐火性氧化物材料及鹼化合物而得，該金屬化合物之至少之一係部分地為固態且部分地為溶解態。

因此，頃令人驚訝地發現，製備共沉澱的催化劑之方法對於活性具有影響。已提供一種新穎製法，其係生成較藉Landau等人所揭示之方法製得者具更高活性之催化劑組合物。藉由此方法，製備具有特高活性(就HDS及HDN二者而言)及類似市售催化劑之高機械強度之結晶及尤其XRD-非結晶催化劑組合物是可能的。

因此，本發明之另一態樣亦提供一種新穎的準塊狀催化

劑組合物，其係藉任一方法，但較佳係藉本發明之方法(相較於習知及先前技藝催化劑，展現明顯改良的催化活性)製得。

因此，本發明亦提供一種藉沉澱法製備之通式I之催化劑組合物，其中耐火性氧化劑材料係與至少一種第VIII族非貴金屬化合物及至少一種第VIb族非貴金屬(以氧化物為基準，含量係在15至40重量%之範圍內)沉澱。

本發明關於使用含有高含量第VIII族(尤其Ni及/或Co)及第VIB族(尤其Mo)金屬及有限含量惰性耐火氧化物(二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯、藍玉髓(boria)或氧化鋅或其混合物)之催化劑組合物，對於化學及石油原料之氫化處理。本案發明人將此新穎的催化劑類型稱為'塊狀金屬氧化物催化劑'。

此中請參照CRC Handbook of Chemistry and Physics ('The Rubber Handbook', 第66版)之內封面，且使用CAS版注釋之元素週期表。

此中所用之'氫化處理'一詞係涵蓋氫化處理方法之範圍，其中烴原料係與氫接觸，俾修飾關鍵物理及化學性質。

組合物I對於加氫硫化作用(HDS)及加氫脫氮作用具有特佳的活性。於精煉處理之技藝中，可使用許多用語以代表需要某些形式之HDS及HDN活性之方法。此等用語包含氫化處理、加氫補充精製、加氫提純及加氫精製。因此，用於本發明之組合物於所有此等氫化處理反應中發現用途。就此等組合物而言，亦已發現尤其是芳族化合物(於技藝中

亦已知為加氫脫芳香作用)之有用的氫化活性。

含有硫及氮之烴原料包含任一種具有可測量的硫及氮含量之粗製或石油或其餾份。原料可經預先處理，或已歷經此等處理，例如分餾作用(例如常壓或真空蒸餾作用)、裂解作用(例如催化裂解作用)、熱裂解作用或加氫裂解作用或任一種其他氫化處理。

適合的烴原料之實例包含經催化裂解的輕質或重質粗柴油、經氫化處理的粗柴油、輕質閃蒸蒸餾液、輕質循環油、真空粗柴油、輕質粗柴油、直餾粗柴油、焦炭粗柴油、合成粗柴油及其任二或多種之混合物。其他可能的原料包含脫瀝青油、得自Fischer-Tropsch合成製程之蠟、長及短鏈殘渣、及粗製合成油(視情況源自焦油砂、頁岩油、殘渣升級製程及生物量)。

原料可具氮含量為至多10,000 ppmw(每百萬重量份之份數)，例如至多2,000 ppmw，及硫含量為至多6重量%。一般而言，氮含量係在5至5,000 ppmw之範圍內，最適合地在5至1,500或至500(例如5至200) ppmw之範圍內，且硫含量係在0.01至5重量%之範圍內。氮及硫化合物通常係為單一或絡合的有機氮及硫化合物形式。

催化劑組合物可於任一反應器類型中施用，但最適用於固定床反應器中。必要時，可串聯使用二或多種含催化劑之反應器。

催化劑組合物可於單一床及堆疊床結構中施用，其中組合物係與其他處理催化劑之層一起裝載於一或一組連續順

序之反應器中。此等其他催化劑可為例如額外的氫化處理催化劑或氫化裂解催化劑。於組合物I首先接觸原料之情形中，則第二催化劑最適合地為易受氮毒化之催化劑。

本發明之方法可採用順流或逆流的氫氣流流至原料流。

本發明之方法係於便利所欲的相關氫化處理反應之升溫及升壓條件下操作。一般而言，適合的反應溫度為200至500°C之範圍內，較佳為200至450°C，更佳為300至400°C。適合的總反應器壓力係處於1.0至20 MPa之範圍內。

典型的氫氣分壓(於反應器出口處)係在1.0至20 MPa(10至200巴)之範圍內，較佳為5.0至15.0 MPa(50至150巴)，於該壓力下，據發現用於本發明之組合物具有特別改良的活性(相較於習用催化劑)。

反應器中之氫氣流率最適合地在10至2,000 Nl/公斤液體原料之範圍內，例如100至1,000 Nl/公斤，更適合地為150至500 Nl/公斤。

典型的液體時空速度係在每小時每升催化劑為0.05至10公斤(公斤/升/小時)原料之範圍內，適合地為0.1至10，較佳為至5，更佳為0.5至5公斤/升/小時。

用於本發明之組合物通常係於使用前經硫化。此等程序係熟習本技藝之人士所熟知。適合的程序討論如下。

此刻請看式I組合物，非貴金屬X較佳為一或二種選自鐵、鈷及鎳之金屬。X較佳係選自鈷、鎳及鎳和鈷之組合。X最佳代表鎳。非貴金屬M較佳為一或二種選自鉻、鉬及鎢之金屬。M更佳係選自鉬、鎢及二種之組合。M最佳代表鉬。

以Z和部分氧成分所代表之元素係衍生自耐火性無機氧化物起始材料。此材料不再是式I組合物範圍內之分開的不同材料。元素Z可為選自鋁、矽、鎂、鈦、鋯、硼及鋅之一或多種。Z較佳代表一或多種選自鋁、矽及鋅之元素。Z最佳代表矽為主要(尤其單一)元素。耐火性氧化物起始材料中之其他少量(於1至3重量%之範圍內)氧化鋅對於提高催化劑組合物之表面積是有利的。

數字a、b、c及d代表相對莫耳比例值(係取一成分為標準值或參考值而提供)。此中b及c中之一經取為參考值，且標明為整數1。接著確立其他數值為相對值(以氧化物基準，以金屬X及M之一為基準)。數字e代表組合物(I)中之氧的莫耳比例值，該組合物(I)將以 $(X)_b(M)_c(Z)_d(O)_e$ 之化學計量而固定。

c較佳為整數1，且比例b:c係在0.75:1至3:1之範圍內，最佳為0.8:1至2.5:1，尤其是1:1；比例d:c為自0.2(例如0.3，較佳為0.5):1至20:1(例如至10:1)，較佳為0.75:1至10:1，尤其是0.6:1，例如0.8:1至5:1；且比例e:c係在4.1:1(例如4.3:1)至46:1之範圍內，較佳為4.6:1至25.5:1(例如至20:1)，尤其是4.8:1至14:1，例如5:1至10:1。

當X為鎳；M為鉬；Z為矽；O為氧；c為1；b:c在1:1至2:1之範圍內(尤其是1:1至1.5:1，且特佳為1:1)；d:c在0.65:1至2:1之範圍內(尤其是0.75:1至1.2:1，且特佳為0.9:1)；且e:c在5.3:1至9.0:1之範圍內(尤其是

5.5 : 1至6.9 : 1，且特佳為5.8 : 1)時，可得到良好結果。

視經採用以製備用於本發明之催化劑組合物之製備方法而定，可有殘餘氮、有機物質及/或水物質存在；依照不同方法，不同含量及不同類型物質可存在。就水而論，常壓條件亦可影響存在於催化劑組合物中之含量。因此，為了確保催化劑組合物定義不受常壓或製備條件扭曲，此中所用之定義(以元素基準及以百分比含量基準二者為基準)係以氧化物為基準。

為了建立氧化劑為基準之催化劑組合物，一旦已去除所有揮發成分，則例如根據技藝中之標準實務，藉徹底加熱(例如於超過400°C之溫度下)最少60分鐘進行元素分析。

金屬X之含量較佳係處於15至35重量%(為氧化物且以總催化劑為基準)之範圍內，但最佳係於20至35重量%之範圍內，尤其為25至33重量%。金屬M係適當地存在於最高含量之二金屬類型中；金屬M較佳係以含量為40至75重量%範圍內存在(為氧化物)，更佳為45至60重量%，尤其為50至55重量%。式I組合物中之金屬總含量(為氧化物)係適當地在50至95重量%之範圍內。總金屬之最少含量較佳為60重量%，更佳為65重量%，最佳為70重量%，尤其是75重量%。最大含量較佳為90重量%，更佳為85重量%。金屬之總含量特別地為大體上80重量%。

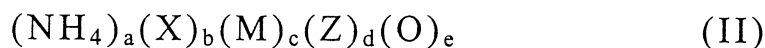
催化劑之剩餘部分(以氧化物為基準)係衍生自耐火性氧化物材料，適當含量係在5(較佳為10，更佳為15)至40重量%(較佳為至35，更佳為至30，最佳為至25，尤其至20)。較

佳組合物含有10至30重量%，更佳為15至25重量%，尤其含大體上20重量%。

於用於本發明之催化劑組合物中，當未以氧化物基準評估時，以總催化劑為基準，殘餘物質(例如有機物、氮及/或水物質)係在0至10重量%，最通常為5至8重量%。可藉標準分析技術測定此等成分之存在及含量。

用於本發明之塊狀金屬氧化劑催化劑之組合物之選擇及其他優先者係參照通常製備技術說明如下。

用於本發明之塊狀金屬氧化劑催化劑可採以下通式之前驅體之分解作用而製得



其中

a為大於0之數值，且X、M、Z、b、c、d及e具有上述之定義。a：(b+c)之莫耳比例係適當地為0.1：1至5：1(較佳為0.1：1至3：1)，b：c之莫耳比例為0.5：1至5：1(較佳為0.75：1至3：1，尤其0.8：1至2.5：1)。以d：c代表之莫耳比例係適當地為0.2：1至50：1(較佳為0.5：1至20：1，更佳為0.75：1至10：1，尤其是0.8：1至5：1)。以e：c代表之莫耳比例係適當地為3.7：1至108：1(較佳為4.0：1至48：1，尤其為4.5：1至26：1，更特別地為4.6：1至15.5：1)。

前驅體之分解作用係在100至600°C之升溫範圍內(較佳為120至450°C，更佳在250至350°C之溫度範圍內)進行。當需要最活化的XRD-非結晶材料時，溫度最佳不超過約350(尤其

300)°C。分解作用可在惰性氣壓下發生，例如於氮氣、任一鈍氣或其混合物下或於氧化氣壓(例如於氧氣、氧氣-氮氣、空氣或其一或多種之混合物)中或於還原氣壓(例如氫氣、硫化氫或其混合物)中發生。分解作用可於處理淤漿期間或於進一步處理供使用之組合物期間(例如於成型前之擠壓或煅燒期間)發生。

本發明之製法涉及於鹼化合物存在下，於足以製造前驅體之溫度及時間下，在質子性液體(例如水)中使一或多種所欲材料之淤漿(其中一或多種金屬化合物(尤其二者)同時地為固相及溶解相)與耐火性氧化物接觸。使每一金屬類型為金屬由二種金屬所提供(其一係溶解於質子性液體中，且另一僅部分地溶解)是可能的。本文中之金屬不代表金屬相中之金屬，但代表含有必需金屬離子之金屬化合物。

於同一時間或接續地使所有成分添加於質子性液體是可能的。再者，使一或多種金屬化合物及耐火性氧化物與質子性液體為淤漿相以及使剩餘的成分添加於其中是可能的。

本發明之方法最適當地涉及混合第VIb族及第VIII族金屬化合物於水或其他質子性液體中之淤漿相混合物(於升溫下摻合)與亦於水或其他質子性液體中之鹼性化合物和惰性氧化物(較佳為二氧化矽及/或氧化鋁)之淤漿。雖然自個別化合物形成淤漿之添加順序對於形成催化劑組合物(I)不重要，但本案發明人發現當鹼化合物添加於部分溶解的金屬及耐火性氧化物之淤漿時，此提供最佳的XRD-非結晶之通式I組合物。然而，添加金屬淤漿於鹼化合物(其中耐火

性氧化物存在於一或另一或二者中)且仍製得有效的催化組合物是可能的。

舉例來說，可採用Ultra Turrax機進行摻合或混合作用。

於混合或摻合程序期間，淤漿之成分(共)沉澱，俾在鹼沉澱劑作用下而形成前驅體組合物之固形物。通常，當所溶解之二或多種化合物一起由溶液沉澱出來時，此中使用'共沉澱作用'一詞。於本發明之方法中，部分化合物不溶解，且一或多種溶解的成分沉澱於固態成分上是可能的。因此，當參照材料(至少之一為部分溶解態)之沉澱作用時，本案發明人於此中更喜歡使用術語'(共)沉澱作用'。經由維持適當的溫度達獲致所欲前驅體之適當時間，可適當地控制本發明之方法。例行事項為決定適當溫度/時間組合達所欲的最終產物。溫度將適當地處於25至95°C之範圍內，且(共)沉澱時間將於約10分鐘至2小時之範圍內。雖然大體上所欲的最終產物將由二條件之控制所引起，應注意在較高溫度下操作(共)沉澱程序可能造成太多金屬成分之溶解作用，以致於無法提供良好的最終產物；於太低溫度下，則可能出現不足的分解作用。

於一較佳具體例中，初淤漿濃度之目標在於2至40(較佳為5至20)重量%範圍內之名義固形物含量。經由名義固形物含量，添加於質子性液體之固形物含量是必要的。鹼化合物(例如氫)之含量較佳為就每莫耳金屬M+X為至少0.5莫耳(以氧化物為基準)及就每莫耳金屬M+X為至多50莫耳(以氧化物為基準)。鹼性材料之用量可影響催化劑組合物之最終

形式。當需要更多活性非結晶形式時，則所施用之鹼性材料(例如氫)之含量應為就每莫耳金屬 $M+X$ 為至少 0.75 莫耳，更佳為至少 0.8，尤其至少 0.9 莫耳(以氧化物為基準)。所用之鹼化合物之含量為就每莫耳金屬 $M+X$ 較佳為至多 5，更佳為至多 2，尤其至多 1.7 莫耳(以氧化物為基準)。

第 VIB 族金屬最佳為鈾。適合的第 VIII 族金屬包含鈷、鎳或其混合物。適合的鎳化合物(倘若溶劑為水且因而較佳，而停留於部分固相中)為碳酸鎳、氧化鎳、氫氧化鎳、磷酸鎳、甲酸鎳、硫化鎳、鉬酸鎳或其二或多種之混合物。另外，可溶性鹽(例如醋酸鎳)可合併一或多種此等化合物使用。適合且較佳的鈾化合物(以類似標準為基準)為(二或三)氧化鈾、鉬酸鉍、鉬酸、硫化鈾或其混合物。此等材料係於市面上有售，或可藉通常已知的實驗室實務(例如藉沉澱作用)而製備。

由於對環境較少衝擊之緣故，具有除所欲金屬外之 C、H 及 O 成分之起始材料一般為更佳。碳酸鎳因此更佳，因為當加熱時，其可分解為氧化鎳、二氧化碳及水(以起始材料之碳酸根含量為基準)。

於製備前驅體期間用作耐火性氧化物材料之適合的惰性材料，為在使用條件下利用氫期間，相較於所用金屬，展現較少催化活性或完全無催化活性者。惰性材料之 BET 表面積係適當地處於 10 至 700 平方公尺/克之範圍內，更佳為 50 至 400 平方公尺/克。此等材料包含二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯、藍玉髓、氧化鋅、氫氧化氫

、天然及合成黏土及其二或多種之混合物。較佳材料為二氧化矽及氧化鋁及其混合物及/或具少量氧化鋅。於使用氧化鋁時，較佳係使用非結晶氧化鋁/於結晶氧化鋁(例如 α -氧化鋁)上。然而，最佳者為二氧化矽。所用之二氧化矽形式未受到限制，且任一種常用於催化劑載體中之二氧化矽可用於本發明中。非常適合的二氧化矽材料為Sipernat 50 (具有主要為球形顆粒之白色二氧化矽粉末，市售自Degussa-Sipernat為商標名)。

施用於製備具惰性材料之淤漿之適合的鹼化合物係選自氫氧化物或氧基氫氧化物(例如第IA族或第IB族或第IIA族或第IIB族氫氧化物)、第IA族或第IIA族矽酸鹽、第IA或IB族或第IIA或IIB族碳酸鹽，及相當的銨化合物，或其任二或多種之混合物。適合的實例包含氫氧化銨、氫氧化鈉、矽酸銨、碳酸銨及碳酸鈉。鹼化合物較佳為在溶液中將產生銨離子者；此包含以水作為溶劑將產生氫氧化銨形式之氨。

於一具體例中，用於製備塊狀金屬氧化物前驅體之較佳起始材料組合為碳酸鎳、氧化鈮及非結晶氧化鋁。更佳的組合為碳酸銨、二鈮酸銨及矽酸鹽。

通常較佳為利用混合及沉澱條件，此使溶液保持低於所施用溶劑之沸點溫度，即在水之例子中為低於 100°C 。於整個製備程序中，淤漿之pH通常保持於其天然pH。

於(共)沉澱程序終止之後，使所形成之淤漿視情況維持於環境或升溫下達一段時間(通常稱為老化作用)。老化時間

通常係處於10分鐘(適當地為30分鐘)至較佳4小時之範圍內；老化溫度可在自環境溫度(例如自20，適當地自25°C)至95°C之範圍內，較佳為55至90，尤其為60至80°C。老化期間視情況接著冷卻所製得的混合物至較低溫度。

於視需要選用之冷卻作用後，可採數種不同方式處理所製得的淤漿，俾收回固態內容物，該程序可涉及過濾、噴佈乾燥、急速乾燥、蒸發及真空蒸餾。據發現某些程序(例如蒸發)係引入結晶度於產物中。藉蒸發作用，任一種驅除質子性液體(例如水)或乾燥之程序是必要的，例如乾燥作用及蒸餾程序。所用之系統將取決於許多局部因素，含環境法規及能量可利用性。最佳者為過濾及噴佈乾燥。前者為快速但非耗能的，但需要數個反覆步驟，且生成較高體積之廢水；後者是耗能的，但產生較少廢料。

使用本發明之淤漿製備方法(最佳係合併噴佈乾燥)，可更一致地獲致較佳的XRD-非結晶材料(針對所有耐火性氧化物含量)。

所製備的固態產物係為具有灼燒損失LOI為5至95%，且較佳由初級XRD-非結晶材料(由粉末X-射線繞射分析而測定)組成之粉末；然而，在某些具體例中，結晶材料(例如具層體雙氫氧化物結構之氧基氫氧化銨NiMo或Co成分)可能存在。

於此中，用於材料之灼燒損失(LOI)為當加熱材料於540°C時依照以下程序之相對損失質量含量：此樣品係充分地混合，俾避免不均勻性。將所秤的的樣品轉移至經秤重及

預煅燒之坩堝中。將坩堝放置於540°C之預熱的烘箱中達15分鐘之最少時間(但通常為1小時)。再度地秤出含有乾燥樣品之坩堝重，並且根據下式測定LOI：

$$\text{LOI}\% = (w - w_{\text{calc}}) / w * 100\%$$

其中w為樣品之原始重量， w_{calc} 為在烘箱中加熱後之煅燒樣品的重量(二者係以坩堝重量校正)。

所製得的粉末可於視情況進一步處理前乾燥(尤其必須使用過濾作用以分離固形物時)。此乾燥或老化作用可於具有或不具氮及/或水分存在下，於任一適合的氣壓(例如惰性氣壓(例如氮氣、鈦氣或其混合物)或氧化氣體(例如氧氣、氧氣-氮氣混合物、空氣或其混合物)或還原氣壓(例如氫氣)或還原與惰性氣體之混合物或其混合物)中進行。乾燥溫度較佳係處於自20(通常為25)至95°C之範圍內，較佳為55至90°C，尤其是70至80°C。

粉末可於剛取得時使用，更佳為用作成型的催化劑組合物。

視情況，於成型前煅燒所製得的粉末。適當的煅燒溫度係處於100至600°C之範圍內，較佳為120至400°C。然而，煅燒作用最佳不於超過350°C(尤其300°C)下進行，俾避免任一種結晶材料形成。煅燒作用亦可於任一適合的氣壓(例如惰性氣壓(例如氮氣、鈦氣或其混合物)或反應性氣體(例如氧氣、氧氣-氮氣、空氣或其一或多種之混合物)或惰性與反應性氣體之混合物)中進行。

於成型前，使製得的粉末視情況與額外的材料於固相或

液相中混合。固態者包含催化活性材料，例如通常用於氫化處理應用之其他催化材料。亦可能合併所製得的粉末與用於其他氫化轉化程序(例如加氫裂解)中所用之催化活性材料。因此，粉末可合併裂解成分(例如沸石或其他促進氫化轉化烴原料為較低沸點者之成分)。此等成分包含八面沸石(faujasite)材料，例如沸石Y、ZSM-5、ZSM-21、沸石 β 或其組合。某些非結晶二氧化矽氧化鋁材料具有裂解作用，且可使用。添加任一種將單獨充當黏著劑之材料於粉末是不必要的，但當然是可能的。

當必要時，可添加其他補充材料。此等包含通常在習用催化劑製備期間添加之材料。適合的實例為磷材料，例如磷酸、磷酸銨或有機磷化合物、硼化合物、含氟化合物、烯土金屬、額外的過渡金屬或其混合物。於任一製備步驟中可添加磷化合物。倘若例如添加氧化鋁為黏著劑，則可使用磷化合物於膠溶作用(含或不含硝酸)。

再者，所添加之材料可含有在技藝中通常稱為‘成型劑’或‘成型助劑’之添加劑。此等添加劑可包含硬脂酸鹽、界面活性劑、石墨或其混合物。然而，就所生成的成型材料中之最大強度而言(其中係藉擠壓成型)，較佳係使任一種習用的擠壓助劑之含量達到最少。成型作用最佳係於任一擠壓助劑不存在下進行。

於液相中之適合的材料可額外地添加於所製得的成型混合物(其含有質子性液體(例如水、多元醇等)及非質子性液體(例如烴))。舉例來說，可添加質子性液體(例如水)，以

便使混合物之LOI含量達到供成型用之適當水準。

一般而言，沒有特殊的混合材料順序(於固體及/或液體形式)。重要的是確保樣品充分地混合，以避免不均勻性。於成型期間添加之額外固體及液體含量較佳處於0至95重量%之範圍內(以最終重量為基準)，並且係視預期的催化應用需求而定。視應用需求而定，可採許多方式進行成型作用。此等方法尤其包含噴佈乾燥、擠壓、製成珠狀及/或製成粒狀。

可進行硫化作用，以便將一或多種金屬轉化為其活化形式。倘若將組合物用作成型的催化劑組合物，則其可於成型之前及/或之後硫化。一般而言，藉著使催化劑或前驅體與含硫材料(例如元素硫、硫化物、二硫化物等)於氣相或液相中接觸，可進行硫化作用。硫化作用可於成型程序之任一步驟中進行(含在第一選擇乾燥步驟前)。然而，較佳為，當所進行的任一接續熱處理步驟在可防止(部分)硫化相轉化回到氧化態之適合的氣壓下進行時，硫化作用係僅於成型前進行。

硫化步驟較佳係於成型步驟之後進行，且倘若施用時，則在最終煅燒步驟後進行。硫化步驟可於裝載催化劑於氫化處理單元之前離位(ex situ)進行(採適當的程序)。一般的離位程序為ACTICAT法(CRI International Inc.)及SULFICAT法(Eurecat US Inc.)。然而，較佳為原位進行最終硫化程序如下。

於氫氣存在下，藉著使催化劑與液體原料(於液相或部

分氣相中，其含有及/或富含硫，其中硫係以有機硫化合物及/或元素硫形式存在)接觸，或者於含硫氣體或其混合物存在下，經由硫化作用，將催化劑硫化為活化催化劑形式。

最終成型的產物之表面積(經由B.E.T.法測得，係使用氮氣為被吸附物)通常處於10至350平方公尺/克之範圍內，較佳超過35平方公尺/克，更佳超過65平方公尺/克。最終產物之孔隙體積(於B.E.T.吸附曲線上，使用達95毫微米之氮氣吸附作用所測得)係在0.002至2.0立方公分/克之範圍內，較佳為0.1至1.0立方公分/克。平板壓碎強度(係根據ASTM D 6175測得)較佳超過50牛頓/公分，且更佳超過100牛頓/公分，尤其超過150牛頓/公分。本發明較佳的非結晶催化劑組合物據發現具有高壓碎強度(當成形時)。

就烴原料之加氫脫硫作用及加氫脫氮反應而言，含有本發明催化劑組合物之催化劑展現非常高的活性。此活性高於就習用的NiMo及CoMo/於氧化鋁催化劑上(藉孔隙體積浸漬而製得)所發現者，且亦高於藉共沉澱作用所製得之塊狀催化劑(甚至將較少量耐火性氧化物額外地沉澱為催化劑)。

雖然不欲受限於理論，但目前可認為此異常的活性係為遍及氧化物之金屬高分散因子之結果，其係經由小心控制(共)沉澱法而達成。受控的(共)沉澱法之目標係為防止儘可能少量的結晶材料之形成。高分散性不應與分散均勻性混淆；用於本發明之催化劑組合物具有高活性(其中金屬分散遍及氧化物材料，但未必均勻地分散)。儘管較佳催化劑組合

物之XRD-非結晶本性，其仍展現高壓碎強度。此可明顯對比於歐洲專利EP-A-1090682之含金屬催化劑，其必須具有均質或均勻的金屬分散性，及可藉粉末X-射線分析(XRD)偵測之結晶成分(針對強度而言)。

此中所用之'XRD-非結晶'一詞代表，在由粉末X-射線分析所提供之繞射圖案中，於超過 $2\theta=15^\circ$ 時，沒有具半最大值處特徵全寬度為 2.5° 或更低之第VIII族或第VIb族金屬成分之反射特徵。

換言之，XRD-繞射圖案未顯示出可代表VIII族或第VIb族金屬成分中任一種之明顯強度之反射峰。

於超過 $2\theta=15^\circ$ 處，本發明之較佳催化劑組合物中有寬局部最大值如下：

其中 2θ 係於自 21.0° (較佳自 23.0°)至 28.0° 之範圍內，更佳係於自 25.5° 至 28.0° 之範圍內；另外，以d-值表示，則後者範圍為3.49至3.19；

其中 2θ 係於 33.7° 至 35.3° 之範圍內；另外，以d-值表示，則為2.67至2.59；及

其中 2θ 係於 59.8° 至 62.2° 之範圍內；另外，以d-值表示，則為1.55至1.49。

較佳沒有可代表為XRD-繞射圖案中之催化劑組合物的耐火性氧化物成分之明顯反射峰。然而，增加量之耐火性氧化物量可將以上首先提到之特徵局部最大值轉移至低於 $2\theta=25.5^\circ$ 至 28.0° 較佳範圍。

本發明之較佳XRD-非結晶催化劑組合物，以氧化物為基

準，具有15至40重量%(較佳為至35或至30重量%，更佳為至25重量%)範圍內之耐火性氧化物成分及選自鎳及鉬、鎳及鎢以及鎳、鉬及鎢之金屬成分。二氧化矽最佳用作耐火性氧化物成分。其他金屬成分(例如鈷)及一些耐火性氧化物材料生成結晶反射峰，並且不在組合物之最佳群組中。

因此，本發明之最佳催化劑組合物為大體上XRD-非結晶材料，其在粉末XRD分析下不具可偵測的結晶成分。於本發明範圍內，其仍保留少量結晶材料(由XRD測得)存在；理想上，其係僅以不改變非結晶材料活性之含量存在。

相較於習用及先前技藝催化劑形式，本發明之新穎的催化劑組合物為具有明顯較佳活性(至少針對HDS)之特別有效的材料。

本發明亦關於藉由前驅體組合物II之分解作用之製法，以及關於其在具有可測得的硫及氮污染物之烴原料氫化處理中之應用。此等新穎化合物之通式II前驅體之製備可藉由美國專利US 6,162,350、WO 00/41810(Landau等人)所述或甚至歐洲專利EP-A-1 090 682所述之程序進行，其中金屬化合物係完全地溶解或者部分地溶解於所用之液體中(適當地為質子性液體，尤其是水)，伴隨著添加適量耐火性氧化物材料於起始成分之混合物中。於使用完全溶解的金屬之場合中，較佳係將完全溶解的金屬之溶液添加於鹼化合物與耐火性氧化物材料之淤漿中；透過添加鹼化合物於固態耐火性氧化物與完全溶解的金屬之淤漿中之程序，此提供較佳材料。然而，藉本發明方法之製法為最佳。

如上述，根據本發明之催化劑組合物可進一步如上述處理(例如必要時成型或硫化)，且可用於選擇的氫化處理應用，俾在廣泛條件範圍下處理不同物料流。此等條件包含溫度在200至500°C範圍內、總反應器壓力在1至20 MPa範圍內、液體每小時空間速率在0.05至10公斤/升/小時範圍內以及氫氣流率在10至2,000 NI/公斤範圍內。

【實施方式】

以下實施例係用以闡明本發明。

實施例

於此等實施例中，已依照以下試驗方法提供以下測量。

平板壓碎強度：ASTM D 6175

孔隙率：ASTM D 4284，其中係於測量前使樣品於300°C下乾燥60分鐘，並且使用水銀侵入。

B.E.T.測量：ASTM D 3663-99，係根據ISO 9277修飾，其中係於測量前使樣品於300°C下乾燥60分鐘，並且使用氮氣作為被吸附物。

孔隙體積：於B.E.T.吸附曲線上，自氮氣吸附達95毫微米而得。

XRD分析：XRD分析係針對Philips PW1800 Bragg-Brentano型粉末繞射儀(使用 2θ 值介於5至60度間之Cu K- α 輻射(0.05°分辨率，具7秒梯級))。當分析成型樣品時，首先將其壓碎及壓榨，且放置於樣品儲器(1.5毫米深)中。

實施例1至5以及17至22顯示藉本發明金屬淤漿製備方法

所製得之催化劑組合物之製法及活性；實施例6至16顯示使用完全溶解的金屬溶液製得之不同催化劑組合物之製法及活性；實施例23係比較藉兩方法製得之催化劑組合物的活性。

名義組合物比率於此中係以重量百分率提供。

實施例1

混合256.1克具有56.5重量% Mo之ADM(二鉬酸鉍)、220.5克NiCO₃，並且加入2250克水中(於5升Medimex壓力鍋中)，同時以每分鐘800轉攪拌。於減壓下，將溫度提高至約80°C。分開地，於燒杯中，以750克水稀釋113克氮(25重量%強度)、1.06莫耳氮/莫耳(NiO+MoO₃)。將92.2克Sipernat 50(一種主要具球形顆粒之白色二氧化矽粉末，售自Degussa)分散於此溶液中。釋放壓力鍋之壓力，之後，打開壓力鍋，並且將二氧化矽淤漿泵入含金屬淤漿中。使用少量水沖洗僅剩部分之二氧化矽於壓力鍋中。密閉壓力鍋，並且再度於減壓下將混合物加熱至約80°C，同時以每分鐘700轉攪拌30分鐘。將溫暖的混合物泵入燒瓶中，並且經由噴佈乾燥而回收固形物，其中條件係維持使得固形物未暴露於超過溫度300°C。

自未煅燒、噴佈乾燥的粉末之XRD分析，以下寬局部最大值係於超過 $2\theta=15^\circ$ 鑑定：

26.5°±0.5 (相當於d值：3.364±0.064)

34.3°±0.2 (相當於d值：2.614±0.15)

60.2°±0.2 (相當於d值：1.537±0.005)

並且明顯地見於圖1中。於超過 $2\theta=15^\circ$ 時，沒有具半最大值(FWHM)處特徵全寬度為 2.5° 或更低之Ni或Mo之反射特徵。

收集所有固形物(粗或細部分)，並且不使用擠壓助劑而擠壓為1.3毫米Trilobe形式(Trilobe係為註冊商標)。將擠壓混合物之LOI調整為粉末孔隙體積之105%(當LOI僅涉及水含量時)。於靜態爐中，使催化劑在空氣中，在 300°C 下，煅燒1小時。催化劑具有類似習知系統之壓碎強度。為了比較，經由預成型支持物之金屬浸漬作用所製得之市售HDS催化劑具平板壓碎強度(ASTM D 6175)係在130至200牛頓/公尺範圍內。

最終產物之物理性質係列於表1中。

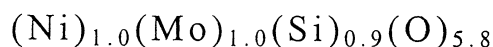
表1 實施例1產物之物理性質

方法	數值
平板壓碎強度	177.300牛頓/公分
鬆散密度(顆粒密度) ¹	1.958克/毫升
MPoD(面積) ¹	11.000毫微米
MPoD(體積) ¹	16.700毫微米
孔隙率 ¹	43.130%
總孔隙體積(總侵入) ¹	0.220毫升/克
表面積 ¹	68.351平方公尺/克
骨骼密度 ¹	3.444毫升/克
氮氣BET表面積 ²	75.000平方公尺/克
孔隙之總孔隙體積(p/p0 0.98) ²	0.182毫升/克
氮氣含量	0.710%重量

¹使用水銀侵入而測得

²使用氮氣吸附而測得

於本實施例中之固形物的元素結構為：



其具名義催化劑組合物為Ni-Mo-SiO₂(以氧化物為基準為27重量%、53重量%、20重量%)，因而代表樣品中之NiO、MoO₃及SiO₂之名義重量%。

如上所述，經噴佈乾燥的組合物之XRD繞射圖案顯示出缺乏任一陡峭反射率，此代表組合物為完全XRD-非結晶的——請參見圖1中之線A：結晶材料之存在將提供一或多個陡峭反射率(外表上看起來類似陡峭峰)，同時寬折射率代表XRD-非結晶結構之存在。成型的(即經擠壓及煅燒)催化劑組合物之XRD圖案之檢視顯示此材料具有類似噴佈乾燥粉末之XRD圖案。

實施例2

於本實施例中，評估於實施例1中製得以供氣相及粗柴油原料中之噻吩加氫脫硫作用之催化劑活性。壓碎催化劑樣品，且過篩至20至80網目部分，俾避免反應期間之擴散限制。於裝載0.2克於玻璃反應器前，使催化劑樣品於300°C下煅燒至少1小時。於常壓條件下，於氣相中(13體積% H₂S，於氫氣中)，以10°C/分鐘之傾斜速率，自室溫(20°C)至270°C，並且於再度以10°C/分鐘之速率提高溫度至350°C前維持30分鐘，進行預硫化作用。於350°C下，每半小時測量噻吩(6體積%，於氫氣中)之HDS反應。

自1小時及4小時之數據係報告於表2中。

表 2

噻吩試驗	60分鐘	240分鐘
噻吩轉化率	39.48%	29.84%
氫化作用	14.99%	13.82%
氫/噻吩轉化率	0.38	0.46

以三原料(每一具有不同的硫及氮含量)進行粗柴油試驗。於此等試驗中，使實施例1中所製得之催化劑的活性與市售的鎳-鉬/氧化鋁上之催化劑(自 Criterion Catalysts & Technologies之DN-190)相比較。

原料之有關細節係提供於表3中。SRGO1及SRGO2二者為組成非常類似之直餾粗柴油。LGO為輕質粗柴油。

表3.用於試驗之原料的性質

細節	SRGO1	SRGO2	LGO
於20/4之密度(克/毫升)	0.86	0.86	0.83
氮含量(ppmw)	191.00	165.00	58.20
硫含量, XRF(重量%)	1.61	1.63	1.01
UV單芳族化合物(毫莫耳/100克)	75.22	75.20	77.37
UV二芳族化合物(毫莫耳/100克)	33.59	34.78	29.30
UV多芳族化合物(毫莫耳/100克)	13.02	17.99	6.96

裝載壓碎或擠壓物形式之催化劑樣品，並且以SiC稀釋。於測試期間，經壓碎之材料顯示類似成型材料之效能(就反應速率而言)。

根據標準的工業實務，於液相中進行硫化作用。原位地及於室溫下充分地預潤濕催化劑樣品。接著，以20°C/小時之增加，施以溫度程序，並且二個溫度高原分別在150及280°C下持續至少5小時。藉如此做，於36小時期間內成功地完成硫化作用。

粗柴油試驗之條件及結果係提供於表4中。

表4

條件：		習用的催化劑			塊狀金屬氧化物		
		操作A	操作B	操作C	操作D	操作E	操作F
原料		SRGO1	SRGO1	SRGO1	SRGO2	SRGO2	LGO
LHSV	$l.l^{-1}.h^{-1}$	1.35	1.89	1.85	1.50	1.46	1.53
H ₂ 氣體速率	NI/公斤	207.2	209.7	213.2	197.80	202.10	199.30
反應器輸出壓	巴	39.6	39.6	49.6	40.0	60.0	59.9
催化劑床溫	°C	360	360	360	345	345	345
液態產物分析：							
硫含量	ppmw	370	247	181	220	18	<2
單芳族化合物	mmol/100 g	92.27	92.35	92.24	103.78	79.47	
二芳族化合物	mmol/100 g	14.15	14.06	7.88	7.14	10.57	
多芳族化合物	mmol/100 g	6.26	6.21	3.34	3.92	0.97	
總硫轉化率	總量之wt%	97.70	98.47	98.88	98.65	99.89	>99.98
總芳族化合物轉化率	總量之wt%	7.51	7.56	15.08	8.57	27.54	

結果明顯地表示本發明之催化劑，相較於用於類似粗柴油處理之習用的催化劑，展現至少15°C之優勢(與催化劑床溫相較)。就另一方面而論，為了獲致類似的催化活性(基於硫轉化率水準)，使用習用的催化劑需要催化劑床溫360°C(相較於當使用本發明之塊狀氧化物催化劑時之催化劑溫345°C)。

於某些例子中，尤其在較高的氫氣分壓下，此利益可提高，即當使用習用催化劑保持溫度優勢固定時，可偵測到產物中之較低硫含量。於產物中引人注目增加的硫含量中可明顯地看到此優勢，即於實施例1之例子中之自操作D至E之變化(產物中之硫係自220 ppmw降至18 ppmw)，而在習用的NiMo催化劑之例子中，於測試條件之類似變化中(自操作B至C)，改變是較不明確的。

本發明之催化劑組合物亦顯示出良好的芳族化合物轉化率(尤其在較高氫氣氛壓下)。

實施例3

除了將氮施用量降至0.90莫耳N/莫耳(NiO+MoO₃)—於實施例中所用NH₃量之70重量%，依照實施例1中所述之製備方法。其元素結構非常類似針對實施例1所製備之材料：Ni_{0.9}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.7}之元素結構。名義催化劑組合物是相同的。就噴佈乾燥的粉末所提供之XRD繞射分析顯示沒有結晶陡峭反射率，因而顯示組合物是明顯XRD-非結晶的(請參見圖1中之線B)。以下寬局部最大值係於超過2θ=15°鑑定：

26.8°±0.5 (相當於d值：3.327±0.062)

34.3°±0.2 (相當於d值：2.614±0.015)

60.2°±0.3 (相當於d值：1.537±0.007)

實施例4

除了將氮施用量降至0.73莫耳N/莫耳(NiO+MoO₃)—於實施例中所用NH₃量之40重量%，使用實施例1中所述之製備方法。其元素結構非常類似針對實施例1所製備之材料：Ni_{1.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.9}之元素結構；且名義催化劑組合物是相同的。

然而，催化劑之XRD繞射圖案明顯地顯示出顯著的結晶材料存在(請參見圖1中之線C)。

實施例5

於工業粗柴油氫化處理條件下，針對含硫及氮之直餾粗柴油之轉化率，使實施例1、3及4中製得之催化劑與習用之

受支持NiMo催化劑(自 Criterion Catalysts & Technologies 之DN-200)相比較。於345°C之催化劑床溫下、於壓力60巴之氫氣(用以得到HDS上之活性數據之具200 NI/公斤流率)下及於40巴氫氣之壓力下(針對HDN數據)，測試擠壓物形式之催化劑。相對體積活性係列於表5中。

表5. 氮對於相對體積活性之影響(針對SRGO原料)

催化劑	氮之相對量(%)	相對體積HDS 活性(%)	相對體積HDN 活性(%)
習用的NiMo	-	100	100
實施例1	100	289	307
實施例3	70	164	145
實施例4	40	150	227

習用的NiMo催化劑係藉由習用的氧化鋁支持物之孔隙體積浸漬而製得，且顯示HDS及HDN活性二者。其他催化劑係為本發明之塊狀金屬氧化物催化劑，其中所用之氮量於催化劑製備期間不同。結果顯示，於製備期間施用之鹼(氮)量影響了催化劑的活性。

再者，結果證實，相較於習用的系統，本發明之催化劑明顯地具有硫及氮二者之移除活性。

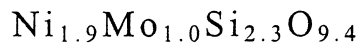
實施例6

具有名義組成Ni-Mo-O/SiO₂(26%-54%-20%固形物重量比例)之催化劑

於2升燒瓶中，將116克Ni(NO₃)₂·6H₂O及68.3克ADM(技術級，56.5重量% Mo)溶解於800毫升水中。於加熱至80°C期間，添加17克HNO₃(65重量%溶液)，以便得到具最終pH為2.8之透明溶液。接著將24.6克分散於200克水中之二氧化

矽 (Sipernat 50) 添加於此溶液中。緩慢地添加氨溶液 (NH₄OH, 7重量%) 至所生成的淤漿中，直到 pH 達到 6.8 為止。於添加氨溶液期間，沉澱出現。過濾懸浮液，並且以水清洗濾餅。使濾餅重新分散於水中，過濾，以及再度清洗。於 80°C 下乾燥固形物 70 分鐘過夜，且接著經由擠壓而成型。於 120°C 下乾燥擠壓物 5 小時，並且以 200°C / 小時之傾斜速率至 300°C 煅燒，保持在 300°C 達 1 小時，接著冷卻以生成催化劑。

經煅燒樣品之元素結構：



經煅燒固形物之 B.E.T. 表面積為 226 平方公尺 / 克。

於 B.E.T. 吸附曲線上達 95 毫微米所測得之總孔隙體積 (N₂) 為 0.16 毫升 / 克。

藉 XRD 分析可發現組合物是 XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 $2\theta = 15^\circ$ 鑑定：

27.2° ± 0.2 (相當於 d 值：3.279 ± 0.023)

34.3° ± 0.2 (相當於 d 值：2.614 ± 0.015)

60.6° ± 0.2 (相當於 d 值：1.528 ± 0.005)

實施例 7

具有名義組成 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20% 固形物重量比例) 之催化劑

依照實施例 6 中所述之方法製備催化劑。以碳酸鈉 (分析級) 取代氨。乾燥且接著擠壓所回收之沉澱物。粉末之 B.E.T 表面積為 188 平方公尺 / 克。於 B.E.T. 吸附曲線上達 95 毫微米

所測得之粉末的總孔隙體積為0.19毫升/克。元素結構：
 $\text{Ni}_{1.9}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{1.7}\text{O}_{8.3}$ 。

催化劑組合物之XRD繞射圖案檢驗顯示催化劑稍結晶。

實施例8(比較)

於本實施例中，依照WO 00/42119實施例3之程序(讓渡於Exxon Mobil Research and Engineering Company,美國)製備催化劑。稍改變製法，添加10重量%二氧化矽於鎢酸鹽/鉬酸鹽溶液。這被認為對於改良沉澱後之固相分散性是有必要的。固形物之名義組成因而為24.9重量% MoO_3 、39.7重量% WO_3 及26.3重量% NiO (以氧化物為基準)，以9.1重量%二氧化矽平衡(亦以氧化物為基準)。

於120°C下乾燥催化劑過夜，並且在300°C下煅燒1小時。粉末於乾燥及煅燒後之表觀密度為0.985克/毫升。經煅燒之固形物的B.E.T.表面積為162平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積為0.153毫升/克。表面積及孔隙體積二者皆落在WO 00/42119專利公開案中所述之較佳範圍內。

實施例9

於小型試驗單元中，使全範圍("未摻雜的")直餾粗柴油(具硫含量1.45重量%及氮含量149 ppmw)及經氫化處理之粗柴油(具硫含量0.092重量%)通過壓碎的催化劑樣品(於實施例6、7及8中製得)處理。一般製程條件類似工業實務上之條件—於60巴氫氣分壓下，以200 NI/公斤氫氣流率(於345°C)，通過經硫化的催化劑而進行試驗。

於HDS反應中之相對體積活性係列於表6中，其中自實施例8之催化劑被視為效能之參考品。

表6.通過未摻雜及經氫化處理的原料之相對體積HDS活性

催化劑 (實施例編號)	通過未摻雜SRGO原料之相對體積HDS 活性	通過經加氫處理的 SRGO原料之相對體 積HDS活性
Ni-Mo-W(實施例8)	100	100
Ni-Mo/Na ₂ CO ₃ (實施例7)	131	45
Ni-Mo/NH ₃ (實施例6)	698	173

於蒸餾液HDS處理之未摻雜或經氫化處理的原料中，具有較高名義二氧化矽含量之Ni-Mo/NH₃樣品之活性優勢是明顯的。以碳酸鈉製得之相同樣品亦顯示出自未摻雜直餾粗柴油移除硫之良好效能。

實施例10

具有名義組成Ni-Mo-O/SiO₂(31%-59%-10%)之催化劑

調整實施例6中所述之製備方法，使得所保留之Ni/Mo原子比例大體上相同，而二氧化矽含量則降至名義氧化物基準值10重量%。

於120°C下乾燥所製得的固形物過夜，且接著將其壓碎及篩分為28至80網目部分。接著在300°C下煅燒固形物1小時。元素結構：Ni_{2.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{6.7}。

XRD繞射圖案顯示催化劑組合物具有低結晶度(請參見圖2)。

當依照實施例6之相同方法時，可發現就低名義二氧化矽含量催化劑組合物而言(約10重量%)，直接沉澱(使用完全溶解的材料)無法提供非結晶材料。

實施例 11

具有名義組成 Ni-Mo-O/SiO₂(20%-40%-40%)之催化劑

調整實施例 6 中所述之製備方法，使得所保留之 Ni/Mo 原子比例大體上相同，而二氧化矽含量則降至名義氧化物基準值 40 重量%。

於 120°C 下乾燥所製得的固形物過夜。之後，將其壓碎且篩分為 28 至 80 網目部分，並且在 300°C 下煅燒 1 小時。於此處理後之 B.E.T. 表面積為 234 平方公尺/克。於 B.E.T. 吸附曲線上達 95 毫微米所測得之孔隙體積為 0.29 毫升/克。

元素結構： $\text{Ni}_{2.4}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{6.3}\text{O}_{18.1}$ 。

藉 XRD 分析可發現組合物是 XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 $2\theta=15^\circ$ 鑑定：

$23.5^\circ \pm 0.7$ (相當於 d 值： 3.786 ± 0.115)

$34.3^\circ \pm 0.2$ (相當於 d 值： 2.614 ± 0.015)

$60.5^\circ \pm 0.2$ (相當於 d 值： 1.530 ± 0.005)

實施例 12

於小型試驗單元中，使全範圍("未摻雜的")直餾粗柴油及經氫化處理之粗柴油通過壓碎的催化劑樣品(實施例 6、實施例 10 及實施例 11)處理。未摻雜原料含有 1.45 重量%硫及 149 ppmw 氮，而經氫化處理之粗柴油含有 0.092 重量%硫。於 60 巴氫氣分壓下，以 200 NI/公斤氫氣流率(於 345°C)，通過經硫化的催化劑而再度地進行試驗。

處理為 50 ppmw 硫(於產物中)所需之溫度係以效能為基礎計算而得，且此等溫度係與通過相同原料之主要的工業

Ni-Mo催化劑相比較。所有催化劑所需之溫度係列於表7中。

表7. 名義二氧化矽含量對相對活性之影響

名義二氧化矽含量(重量%) (實施例編號)	50 ppmw硫處理'未 摻雜的'原料之所需 溫度	50 ppmw硫處理經氫 化處理的原料之所 需溫度
Ni-Mo/參考	345	315
10(實施例10)	340	312
20(實施例6)	328	300
40(實施例11)	353	312

於表7中，Ni-Mo/參考代表具有Ni-Mo組合物之主要工業氧化鋁支持催化劑(代號DN-3110，係得自 Criterion Catalysts & Technologies)。

於表7中，催化劑之效能愈佳，則獲致產物中相同硫含量所需之溫度愈低。本表明顯地證實，以20重量%名義二氧化矽含量(於塊狀金屬氧化物催化劑中)可得到最佳效能(最低的所需溫度)。

實施例13

具有名義組成Ni-Mo-O/Al₂O₃(26%-54%-20%)之催化劑。

依照實施例6中所述之沉澱及過濾方法以製備固形物，其中以非結晶氧化鋁源取代二氧化矽進行改質。於沉澱後，藉過濾而回收且接著清洗固形物。藉著在80°C下加熱充分時間，調整固形物之水含量，以得到適用於擠壓之水含量。

擠壓固形物，並且於120°C下乾燥過夜。於此處理後，於300°C進行另一次煅燒歷時1小時。

樣品顯示B.E.T.表面積為132平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積(經由N₂)為0.23毫升/

克。

元素結構： $\text{Ni}_{1.2}\text{Mo}_{1.0}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{6.5}$

XRD繞射圖案代表中間至低結晶度(於組合物中具有NiMo材料之陡峭的反射特徵)。

實施例14

具有名義組成Ni-Mo-O/SiO₂-Al₂O₃(26%-54%-10%-10%)之催化劑

於本製劑中，修飾實施例6之製備方法，使得鋁鹽替代二氧化矽之一半量(以重量為基準)。為了達到此目的，於添加於金屬溶液前，將Al(NO₃)₃·6H₂O添加於二氧化矽淤漿中。當添加鹼溶液時，氧化鋁之沉澱作用與其他化合物一起出現。

於120°C下乾燥於過濾後所得之固形物過夜。壓碎樣品，並且將其篩分為28/80網目部分，並且接著在300°C下煅燒1小時。

元素結構： $\text{Ni}_{1.8}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{7.8}$ 。

B.E.T.表面積：83平方公尺/克。

總孔隙體積(N₂)：0.12毫升/克。

藉XRD分析可發現組合物是XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 $2\theta=15^\circ$ 鑑定：

18.9°±0.3 (相當於d值：4.695±0.073)

22.0°±1.0 (相當於d值：4.040±0.190)

35.0°±0.3 (相當於d值：2.564±0.021)

61.7°±0.5 (相當於d值：1.503±0.011)

實施例 15

具有名義組成 Ni-Mo-O/SiO₂(26%-54%-20%)之催化劑

於 800 毫升燒瓶中，將 58 克 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 及 34.15 克 ADM(技術級，56.5 重量% Mo)與 6 克 HNO₃(65 重量% 溶液)一起溶解於 400 毫升水中。於固定攪拌下，將溫度提高至 80 °C，俾得到透明溶液。將 12.3 克 Sipernat 50 分散於 52 克氨溶液(25 重量%)(於室溫下)。緩慢地將金屬溶液泵入氨/二氧化矽淤漿中，直到 pH 達到 6.8 為止。過濾懸浮液，清洗，再分散，過濾及再度清洗。於 120°C 下乾燥濾餅過夜，壓榨，壓碎，並且以 28/80 網目尺寸篩分。以 300°C /1 小時進行煅燒(自室溫以 200°C /小時之傾斜速率)。

樣品具 B.E.T. 表面積為 271 平方公尺/克，以及總孔隙體積(N₂)為 0.38 毫升/克。於在 300°C 下煅燒後，樣品之表觀密度 0.76 克/毫升。

元素結構：Ni_{2.3}Mo_{1.0}Si_{4.8}O_{14.9}

藉 XRD 分析可發現組合物是 XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 2θ=15° 鑑定：

23.6°±0.4 (相當於 d 值：3.770±0.064)

34.4°±0.1 (相當於 d 值：2.607±0.007)

60.5°±0.2 (相當於 d 值：1.530±0.005)

實施例 16

具有名義組成 Ni-Mo-O/SiO₂(26%-54%-20%)之催化劑

將 46 克 NiCO₃ 及 68 克 ADM(技術級，56.5 重量% Mo)溶解於 300 毫升氨溶液(25 重量% NH₃)(於 50 至 70°C 下)。將 25 克

Sipernat 50添加於透明溶液中。於80至100°C下，使過量水蒸發，(共)沉澱作用係於此期間出現。持續加熱，直到所有液體蒸發以及回收固形物(於在120°C下之額外加熱後)為止。接著在300°C下煅燒催化劑。

於煅燒後，樣品之B.E.T.表面積為160平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積(N₂)為0.282毫升/克。

元素結構： $\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.8}$

除了所用之煅燒溫度控制及氨濃度外，經乾燥的XRD繞射圖案顯示出代表結晶材料存在之陡峭反射率，因此結晶度似乎為藉蒸發作用之固形物回收結果。

實施例17

具有名義組成Ni-Mo-O/SiO₂(26%-54%-20%)之催化劑

將109克NiCO₃(技術級，39.5重量%)、124克ADM(技術級，56.5重量% Mo)及45克二氧化矽(Sipernat 50)分散於1485克之80°C水中，伴隨攪拌，俾形成淤漿。使56克氨溶液(25重量%)與淤漿混合，並且老化1/2小時。依照實施例1之程序使淤漿噴佈乾燥。壓榨所製得的粉末、壓碎及篩分為28/80網目大小。以300°C/1小時進行煅燒(自室溫以200°C/小時之傾斜速率)。

元素結構： $\text{Ni}_{1.1}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{1.0}\text{O}_{6.1}$

藉XRD分析可發現組合物是XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 $2\theta=15^\circ$ 鑑定：

$26.7^\circ \pm 0.5$ (相當於d值： 3.339 ± 0.063)

34.2°±0.4 (相當於d值：2.622±0.030)

60.2°±0.3 (相當於d值：1.537±0.007)

實施例 18

以碳酸銨鹽取代氫進行修飾，進行實施例17中所述之製備方法。於相對期限內，於反應期間添加100%氫相當鹽。

元素結構： $\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.8}$

藉XRD分析可發現組合物是XRD-非結晶的。以下寬局部最大值係於超過 $2\theta=15^\circ$ 鑑定：

26.7°±0.3 (相當於d值：3.339±0.037)

34.1°±0.5 (相當於d值：2.629±0.038)

60.2°±0.4 (相當於d值：1.537±0.009)

實施例 19

使用實施例1中所述之淤漿沉澱法，以便自二氧化矽、二鉬酸銨及 CoCO_3 (技術級，59.8重量% CoO)製備固形物，其係具名義組成為27重量% CoO 、53重量% MoCO_3 及20重量% SiO_2 。催化劑於擠壓後之B.E.T.表面積為74平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積(N_2)為0.24毫升/克。

元素結構： $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.8}$

XRD繞射圖案顯示由催化劑中之鈷存在所引起之結晶材料。

實施例 20

使用實施例1中所述之淤漿沉澱法，以便自二氧化矽、二鉬酸銨、 NiCO_3 (技術級，39.5重量% Ni)及 CoCO_3 (技術級，

59.8重量% CoO)製備固形物，其係具名義組成為13.5重量% NiO、13.5重量% CoO、53重量% MoCO₃及20重量% SiO₂。催化劑於擠壓後之B.E.T.表面積為77平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積(N₂)為0.23毫升/克。

元素結構： $Ni_{0.5}Co_{0.5}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.7}$

XRD繞射圖案顯示由催化劑中之鈷存在所引起之結晶材料。

實施例 21

於微流單元中，使具有硫及氮不純物二者之全範圍直餾粗柴油通過習用的CoMo及NiMo基底催化劑(DC-130及DN-200，自Criterion Catalysts & Technologies)及本發明之塊狀金屬氧化物型催化劑而處理。選擇試驗條件，以代表工業上有關的氫化處理反應器，並且在345°C、針對HDS為60巴氫氣分壓及針對HDN測量為40巴以及氣體對油比例設定為200 Nl/公斤下進行。

於表8中，依照實施例1及實施例19所製備之催化劑的相對體積活性係與習用的HDS/HDN催化劑相比較。

表8. 具改變組成之塊狀系統對習用者於HDS及HDN中之相對體積活性

催化劑 (實施例編號)	於HDS中之相對體積 積活性(%)	於HDN中之相對體積 積活性(%)
NiMo-Al ₂ O ₃	100	100
NiMo塊(實施例1)	289	307
CoMo塊(實施例19)	164	111
CoMo-Al ₂ O ₃	100	100
CoMo塊(實施例19)	228	238
NiMo塊(實施例1)	402	656

NiMo-Al₂O₃及CoMo-Al₂O₃樣品係為支持於氧化鋁載體上之習用的HDS/HDN催化劑，並且藉孔隙體積侵入而製得。本發明之催化劑係藉樣品NiMo塊及CoMo塊闡明。數據明顯地顯示於HDS及HDN活性上，塊狀金屬氧化物催化劑優於習用的CoMo-Al₂O₃催化劑以及優於習用的NiMo-Al₂O₃催化劑。

實施例 22

使用實施例1中所述之淤漿沉澱法，以便製備具鎳對鉬莫耳比例為1：1及鉬對鋅莫耳比例為10：1之固形物。自二氧化矽、二鉬酸銨、NiCO₃(技術級，39.5重量% Ni)及具組成2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·xH₂O之鋅鹽(具ZnO含量為72重量%)製備催化劑。製劑之目標組成為20重量% SiO₂、51重量% MoCO₃、3重量% ZnO及26重量% NiO。

元素結構：Ni_{1.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}Zn_{0.1}O_{5.9}

催化劑於擠壓後之B.E.T.表面積為121平方公尺/克。於B.E.T.吸附曲線上達95毫微米所測得之孔隙體積(N₂)為0.22毫升/克。本實施例證實使用Zn鹽提高最終擠壓物表面積之優勢。XRD繞射圖案代表少量結晶材料之存在。

實施例 23

依照實施例17中所述之程序，製造相當於實施例10具10重量%名義二氧化矽含量之催化劑組合物。於淤漿製備及粉末回收後，擠壓所製得的固形物，並且在300°C下煅燒。於冷卻後，壓碎擠壓物，並且以28/80網目尺寸篩分。

於小型試驗單元中，使全範圍("未摻雜的")直餾粗柴油通

過壓碎的實施例10及本實施例之催化劑樣品(使用完全溶解的金屬溶液而製得)處理。未摻雜的原料含有1.63重量%之硫及165 ppmw之氮。於60巴氫氣分壓之典型條件下，以300 NI/公斤氫氣流率(於345°C)，通過經硫化的催化劑而進行試驗。

於試驗條件下，以假一級反應速率常數(k)及產物中得到的硫為基礎，進行直接比較。相對體積活性(RVA)係直接地自假一級反應速率常數計算，並且針對實施例10之樣品的效能進行常態化，俾解釋活性差異。速率常數、硫下降率及常態化的相對體積活性係列於表9中。

表9. 淤漿製劑之優勢

	實施例23	實施例10
$k(l.l^{-1}.h^{-1})$	82.5	54.4
產物中之S(ppmw)	17	38
RVA(%)	152	100

自表9，可發現二種催化劑相當地降低硫含量；然而，淤漿製劑之活性優點是明顯的。於相同試驗條件下製得的淤漿樣品之假一級反應速率常數明顯地較高，因而導致反應後回收的產物中遠較低的硫含量。此樣品之相對體積活性為約50%高。

自圖2，實施例23經噴佈乾燥的組合物之XRD-非結晶本性是明顯的；實施例10之組合物明顯地含有結晶成分。

實施例23經噴佈乾燥的組合物之XRD-分析提供以下超過 $2\theta=15^\circ$ 之寬局部最大值：

$$27.2^\circ \pm 0.5 \text{ (相當於 } d \text{ 值： } 3.279 \pm 0.060)$$

$34.2^{\circ} \pm 0.4$ (相當於d值： 2.622 ± 0.030)

$60.3^{\circ} \pm 0.4$ (相當於d值： 1.535 ± 0.009)

實施例23經成型的催化劑之XRD-分析展現出類似的XRD圖案。

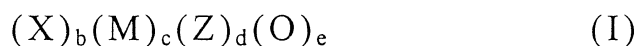
【圖式簡單說明】

圖1顯示於實施例1(圖案A)、3(圖案B)及4(圖案C)中每一者中所製備之催化劑組合物的X-射線繞射圖案。

圖2顯示於實施例10(圖案D)及23(圖案E)中每一者中所製備之催化劑組合物的X-射線繞射圖案。

伍、中文發明摘要：

一種以下通式之塊狀金屬氧化物催化劑組合物，



其中

X 代表至少一種第 VIII 族非貴金屬；

M 代表至少一種第 VIb 族非貴金屬；

Z 代表一或多種選自由鋁、矽、鎂、鈦、鋯、硼及鋅組成之群之元素；

b 及 c 中之一為整數 1；及

d 及 e 以及 b 及 c 中之另一者每一為大於 0 之數目，使得 b : c 之莫耳比例係在 0.5 : 1 至 5 : 1 之範圍內，d : c 之莫耳比例係在 0.2 : 1 至 50 : 1 之範圍內，及 e : c 之莫耳比例係在 3.7 : 1 至 108 : 1 之範圍內；其係藉控制成分金屬化合物、耐火性氧化物材料及鹼化合物於質子液體中之(共)沉澱作用而製得。所生成的組合物可發現可應用於氫化處理程序，尤其涉及加氫脫硫作用及加氫脫氮作用。

陸、英文發明摘要：

A bulk metal oxide catalyst composition of the general formula



wherein

X represents at least one non-noble Group VIII metal;

M represents at least one non-noble Group VIb metal;

Z represents one or more elements selected from aluminium, silicon, magnesium, titanium, zirconium, boron, and zinc;

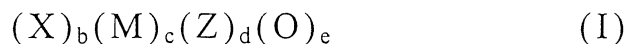
one of b and c is the integer 1;

and

d and e and the other of b and c each are a number greater than 0 such that the molar ratio of b:c is in the range of from 0.5:1 to 5:1, the molar ratio of d:c is in the range of from 0.2:1 to 50:1, and the molar ratio of e:c is in the range of from 3.7:1 to 108:1; is prepared by controlled (co)precipitation of component metal compounds, refractory oxide material, and alkali compound in protic liquid. Resulting compositions find use in hydrotreatment processes involving particularly hydrodesulphurisation and hydrodenitrification.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備以氧化物為基之下列通式之催化劑組合物之方法，



其中

X 代表至少一種第VIII族非貴金屬；

M 代表至少一種第VIb族非貴金屬；

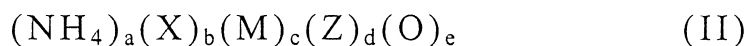
Z 代表一或多種選自由鋁、矽、鎂、鈦、鋯、硼及鋅組成之群元素；

O 代表氧；

b及c中之一為整數1；及

d及e以及b及c中之另一者每一為大於0之數，使得b：c之莫耳比例係在0.5：1至5：1之範圍內，d：c之莫耳比例係在0.1：1至50：1之範圍內，及e：c之莫耳比例係在3.6：1至108：1之範圍內；

其包含於100至600°C之溫度範圍內加熱以下通式之組合物



其中

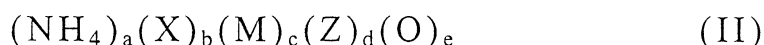
a為大於0之數，且X、M、Z、O、b、c、d及e係定義如上，其中通式II之組合物係為淤漿形式或視情況於在溫度範圍為20至95°C內老化最少10分鐘而自淤漿回收，該淤漿係在足以生成組合物II之溫度下及達一段時間，藉由在質子液體中(共)沉澱至少一種第VIII族非貴金屬化合物、至

少一種第VIb族非貴金屬化合物、至少一種耐火性氧化物材料及鹼化合物而得，該金屬化合物之至少之一係部分地為固態且部分地為溶解態。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其包含在溫度不超過350°C下，尤其不超過300°C下，加熱該組合物II。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該(共)沉澱作用係於25至95°C之溫度範圍內進行10分鐘至2小時範圍內之一段時間，其濃度為每莫耳金屬M+X為0.2莫耳(以氧化物為基準)至每莫耳金屬M+X為50莫耳(以氧化物為基準)，且初淤漿濃度係在2至40重量%標稱固體含量之範圍內。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該鹼化合物係為氨或於所用之質子液體中產生銨離子之材料。
5. 如申請專利範圍第3或4項之方法，其中鹼濃度係在每莫耳金屬M+X為0.75莫耳至5莫耳氮之範圍內(以氧化物為基準)。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中通式I之組合物進一步接受任一或更多以下依任一適當順序進行之製程步驟：冷卻；視情況分離；乾燥；成型，較佳係藉由擠壓作用，而未使用擠壓助劑；煅燒；硫化。
7. 一種塊狀金屬氧化物催化劑組合物，其係藉由如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法製得。
8. 一種如申請專利範圍第1項中所定義之通式I催化劑組合物，其係藉由沉澱法而製得，其中含量在15至40重量%範圍內之耐火性氧化物材料(以氧化物為基準)係與至少

一種第 VIII 族非貴金屬化合物及至少一種第 VIb 族非貴金屬化合物一起沉澱。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組合物，其中金屬 X 及 M 係為鎳及鉬、鎳及鎢以及鎳、鉬及鎢中之一。
10. 如申請專利範圍第 9 項之組合物，其為 XRD-非結晶的。
11. 如申請專利範圍第 10 項之組合物，其具有一 XRD 繞射圖案為於超過 $2\theta=15^\circ$ 處，其中於 25.5° 至 28.0° 範圍內之 2θ 值、於 33.6° 至 34.6° 之範圍內之 2θ 值及於 59.8° 至 62.2° 範圍內之 2θ 值中之每一者處，有具半最大值處特徵全寬度超過 2.5° 之局部最大值，且無反射或具半最大值處特徵全寬度為 2.5° 或更低之局部最大值。
12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之組合物，其中 X 為鎳，M 為鉬，Z 為矽；X：M 之莫耳比例為 1：1，且該耐火性氧化物材料係與含量在 15 至 30 重量% 範圍內（較佳為 25 重量%）之金屬化合物一起沉澱。
13. 一種製備如申請專利範圍第 8 項之組合物之方法，其包含於 100 至 600°C 之溫度範圍內加熱以下通式之組合物



其中

a 為大於 0 之數，且 X、M、Z、O、b、c、d 及 e 係定義如申請專利範圍第 1 項。

14. 一種如申請專利範圍第 7 至 13 項中任一項之組合物之用途，其係於氫化處理中成型及必要時硫化。

拾壹、圖式：

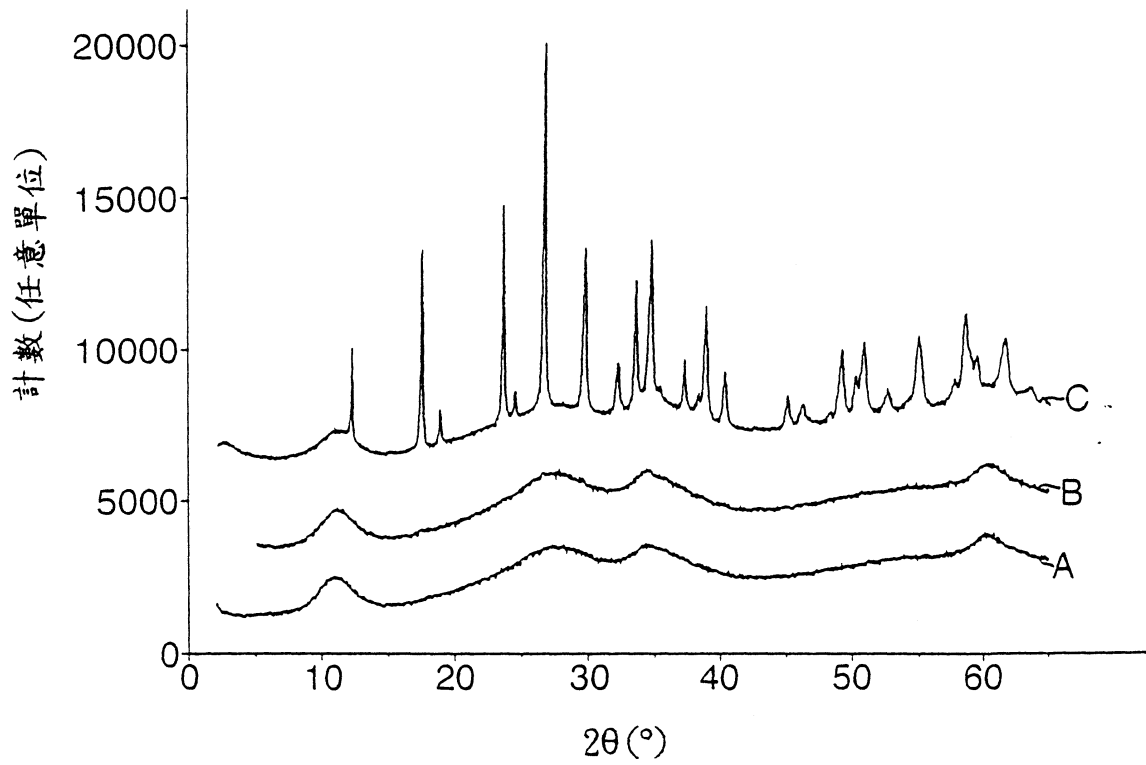


圖 1

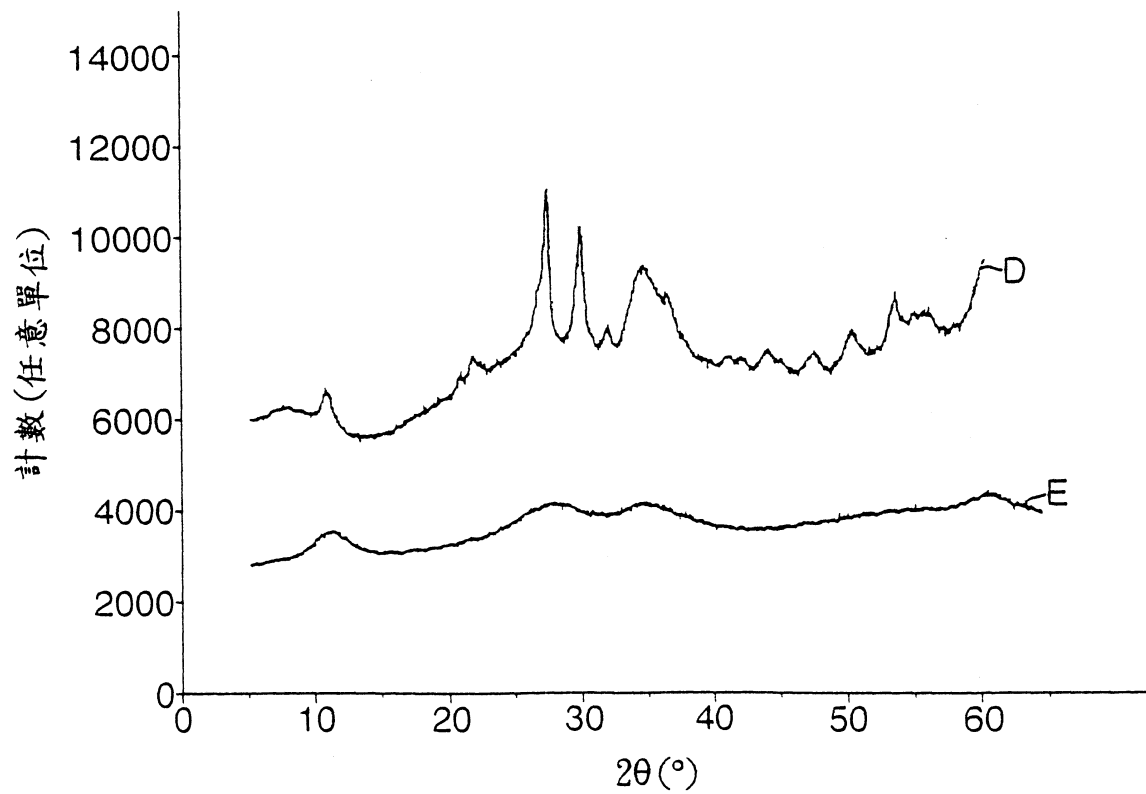


圖 2

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)