

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5392979号
(P5392979)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 45/38 (2006. 01)

C 1 O G 45/38

B O 1 J 27/051 (2006. 01)

B O 1 J 27/051 M

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 B

請求項の数 20 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-345145 (P2006-345145)
(22) 出願日 平成18年12月22日 (2006. 12. 22)
(65) 公開番号 特開2007-177245 (P2007-177245A)
(43) 公開日 平成19年7月12日 (2007. 7. 12)
審査請求日 平成21年12月18日 (2009. 12. 18)
(31) 優先権主張番号 0513174
(32) 優先日 平成17年12月22日 (2005. 12. 22)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
イエフペ エネルジ ヌヴェル
I F P E N E R G I E S N O U V E L
L E S
フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
ワープレオ 1 エ 4
(74) 代理人 100060874
弁理士 岸本 瑛之助
(74) 代理人 100079038
弁理士 渡邊 彰
(74) 代理人 100069338
弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化触媒を利用する選択的水素化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多価不飽和化合物の一価不飽和化合物への選択的水素化と、ガソリン中に含まれる不飽和化合物との反応による飽和軽質硫黄含有化合物のより重質な化合物への変換とを一緒に行うことができる方法であって、

該方法は、第VIB族からの少なくとも1種の金属と、第VIII族からの少なくとも1種の非貴金属とを担体上に担持されて含有する触媒であって、

- ・ 第VIB族元素の酸化物の重量による量は、1 2 重量% 超であり；
- ・ 第VIII族元素の酸化物の重量による量は、1 5 重量% 未満であり；
- ・ 前記触媒の構成金属の硫化度は少なくとも 6 0 % であり；
- ・ 第VIII族非貴金属と第VIB族金属との間のモル比は 0 . 2 ~ 0 . 5 m o l / m o l

である

触媒を利用する方法。

【請求項 2】

触媒はモリブデンおよびタングステンから選択される第VIB族からの金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第VIB族金属はモリブデンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒は、ニッケル、コバルトおよび鉄から選択される第VIII族からの非貴金属を含む、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

第VIII族非貴金属はニッケルである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

触媒は、第VIII族元素の酸化物を 1 ~ 10 重量%の量で含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

触媒の構成金属の硫化度は 80 % 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

第VIII族非貴金属と第VIB族金属との間のモル比は 0.25 ~ 0.45 mol/mol である、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 9】

触媒の総細孔容積は 0.4 cm³ / g 超である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

触媒の総細孔容積は 0.7 ~ 1.4 cm³ / g である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

直径が 0.1 ミクロン超である触媒の細孔の容積は総細孔容積の少なくとも 25 % を示す、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

触媒の比表面積は、250 m² / g 未満である、請求項 1 ~ 11 のいずれ 1 つに記載の方法。 20

【請求項 13】

触媒担体は、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素およびこれらの酸化物の混合物から選択される多孔質金属酸化物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

触媒担体は、アルミナによって構成される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

担体は、立方晶系ガンマアルミナまたはデルタアルミナによって構成される、請求項 13 または 14 に記載の方法。 30

【請求項 16】

触媒担体の細孔容積は 0.8 ~ 1.4 cm³ / g である、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 17】

触媒担体の細孔容積は 0.9 ~ 1.3 cm³ / g である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

直径が 0.1 ミクロン超である担体の細孔の容積は、総細孔容積の少なくとも 20 % を示す、請求項 13 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 19】

直径が 0.1 ミクロン超である担体の細孔の容積は、総細孔容積の少なくとも 25 % を示す、請求項 18 に記載の方法。 40

【請求項 20】

供給材料は、80 ~ 220 の温度、1 ~ 10 h⁻¹ の液空間速度、0.5 ~ 5 MPa の圧力で触媒と接触させられる、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の選択的水素化法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

新しい環境規格を満足するガソリンの製造には、一般的には 50 ppm を超えない、好ましくは 10 ppm 未満の値に至る硫黄含有量の大幅な低減が必要とされる。 50

【 0 0 0 2 】

転化ガソリン、より特定的には、接触分解からのもの（これは、ガソリンプールの30～50%を示すかもしれない）のモノオレフィンおよび硫黄の含有量が高いことも知られている。

【 0 0 0 3 】

このため、ガソリン中に存在する硫黄のほぼ90%が接触分解法からのガソリン（以降では、FCC（fluid catalytic cracking：流動接触分解）ガソリンと称する）に起因すると考えることができる。FCCガソリンは、それ故に、本発明の方法の好ましい供給材料を構成する。

【 0 0 0 4 】

より一般的には、本発明の方法は、所定比率のジオレフィンを含み、C3およびC4留分からのいくつかのより軽質の化合物も含んでよいあらゆるガソリン留分に適用可能である。

【 0 0 0 5 】

クラッキング装置からのガソリンは、一般的に、モノオレフィンおよび硫黄を豊富に含んでいるが、ジオレフィンも、接触分解からのガソリンについて1～5重量%の量で含んでいる。ジオレフィンは、容易にポリマー化する不安定な化合物であり、一般的に、ガソリン中の硫黄量に関する規格を満足させることを目的とする水素化脱硫処理を用いる等によってこれらのガソリンを加工処理する前に除去されなければならない。しかしながら、モノオレフィンの水素化を制限するようにおよび水素の消費およびガソリンのオクタン価の喪失を制限するように当該水素化はジオレフィンに対して選択的に適用されなければならない。さらに、EP-A1-1 077 247に記載されるように、飽和軽質硫黄含有化合物（これは、チオフェンの沸点より低い沸点を有する硫黄含有化合物、例えばメタンチオール、エタンチオール、ジメチルスルフィド等である）を、より重質な化合物に変換し、その後、脱硫黄化工程を行うことが有利である。このようにすれば、簡単な蒸留により、オクタン価を喪失することなく5個の炭素原子を含有するモノオレフィンから主としてなる脱硫ガソリンフラクションを生じさせることができるからである。選択的水素化および軽質硫黄含有化合物のより重質な化合物への変換後に原料油における硫黄含有量が改変されるわけではなく、軽質硫黄含有化合物のより重質な化合物への変換に起因して硫黄の性質が改変されるだけである。

【 0 0 0 6 】

さらに、処理されるべき供給材料中に存在するジエン化合物は不安定であり、ポリマー化することによりガム状物を形成する傾向がある。このようなガム状物形成によって、選択的水素化触媒が徐々に不活性化するか、または、徐々に反応器が閉塞する。それ故に、工業的な適用のために、ポリマーの形成を制限する触媒、すなわち、供給材料の炭化水素によるポリマーまたはガム状物前駆体の連続的な抽出を促進するように酸性度が低いまたは多孔度が最適化された触媒を用いて、触媒の最大耐用期間を確実にすることが重要である。

【 0 0 0 7 】

本発明は、多価不飽和化合物、より詳細にはジオレフィンの水素化と、軽質硫黄含有化合物、より詳細には、チオールのより重質な化合物への変換とを一緒に行うことができる方法における新規触媒の使用に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明の一つの利点は、チオールをより重質な化合物に変換してそれらが容易に分離されるようにし、それ故に次の水素化脱硫工程においてよりそれらを除去することによって硫黄除去を促進することである。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の利点は、オクタン価が高いガソリンを製造することである。

【 0 0 1 0 】

本発明の第3の利点は、ポリマー形成の点に関する触媒のより良好な安定化、ジオレフ

10

20

30

40

50

イン水素化の点に関する良好な選択性およびチオールおよび他の軽質硫黄含有化合物の転化における良好な活性を確実に行うように触媒形成が調節される事実にある。

【背景技術】

【0011】

文献には、ジオレフィンをモノオレフィンに選択的に水素化するか、チオールをより重質な化合物に変換するか、あるいは、これら2つのタイプの反応を1または2工程で行うことができる触媒形成または方法が記載されている。

【0012】

少なくとも1種の貴金属を含有する触媒の使用が知られている。多くの特許により、パラジウムを含有する選択的水素化のための触媒が提案されている。パラジウムは、その水素化活性のために知られており、選択的水素化法において広く用いられている。しかしながら、パラジウムは被毒し易く、特に、硫黄の存在下において被毒し易い。本発明は、本発明の触媒がパラジウムを含有せず、より広くは、貴金属を含有しない点でそれらの触媒とは異なる。

10

【0013】

特許文献1には、0.1～1重量%のパラジウムを含有する触媒に基づいてジオレフィンを水素化し、かつ、接触分解ガソリンのチオール含有量を低減させる方法が提案されている。

【0014】

特許文献2には、少なくとも1種の第VIII族金属（好ましくは、白金、パラジウムおよびニッケルから選択される）と、少なくとも1種の追加金属M（好ましくは、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、鉄、モリブデン、タングステンおよびレニウムによって形成される群から選択される）を含む触媒が提案されている。触媒は、金属Mを導入する前に反応器内で還元することによって第VIII族金属が活性化されることを特徴とする。本発明の触媒は、調製期間の間に還元を経ない点でこの特許とは異なる。

20

【0015】

以下の特許および特許出願には、ジオレフィンを選択的に水素化するための解決方法が提案されている；硫黄含有化合物に影響を及ぼすかもしれない反応（もしそれらが存在する場合）は言及されていない。

【0016】

特許文献3は、アルミナをベースとする担体上にニッケルおよびモリブデンを含有する触媒上でジオレフィンを選択的に水素化する方法に関する。この方法は、ニッケルおよびモリブデン金属が酸化物の形態で用いられることを特徴とする。本発明は、酸化物ではなく金属スルフィドの形態で金属が用いられる点で従来技術とは異なる。

30

【0017】

特許文献4には、アルミナに担持されたニッケルをベースとする触媒を必要とする選択的に水素化する方法が提案されている。この触媒はまた、好ましくは、1～10%のモリブデンを含んでもよい。この触媒はまた、総細孔容積が0.4 cm³/g超であり、当該容積の40～80%が0.05ミクロン超の直径を有する細孔に相当し、0.05～1ミクロン直径を有する細孔が細孔容積の20%超を示すような細孔分布によって特徴付けられる。この特許にはまた、それらの部分的な硫化の前に金属を還元することが好ましいことが教示されている。本発明の触媒は、主として10重量%超のモリブデンの量の点および酸化物の状態にある金属について行われる硫化工程の点でこの従来技術とは異なる。

40

【0018】

次の特許および特許出願には、チオエステル化反応によりチオールをより重質の化合物に変換し、場合によっては、ジオレフィンを選択的に水素化するための解決方法が提案されている。

【0019】

特許文献5には、第1工程において、第VIII族金属（好ましくはニッケル）を酸化物の形態で含む触媒を用いてチオールをジオレフィンに付加することによってこれをスルフィ

50

ドに変換することができ、次いで第2工程において、水素の存在下に反応蒸留塔においてジオレフィンを選択的に水素化する方法が提案されている。本発明は、選択的水素化および硫黄含有化合物をより重質の化合物に変換する工程が、スルフィドの形態で用いられる同一の触媒を用いて一緒に行われる点でこの特許とは異なる。

【0020】

特許文献6には、軽質化合物およびチオエステルを別々に回収し得る2つの分別帯域を含む蒸留装置によって特徴付けられるC3 - C5留分の選択的水素化およびチオエステル化方法が記載されている。記載される触媒は、第VIII族金属をベースとする触媒または金属を含有する樹脂のいずれかである。15 ~ 35%のニッケルを含有する触媒が好ましい。水素化金属が第VIB族金属であり、ニッケル含有量が15重量%未満であるので、本発明の触媒はこの特許の触媒とは異なる。

10

【特許文献1】欧州特許出願公開第10685552号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第10623387号明細書

【特許文献3】米国特許第6469223号明細書

【特許文献4】米国特許第3472763号明細書

【特許文献5】米国特許第5807477号明細書

【特許文献6】米国特許第5851383号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

20

文献に記載された解決方法に照らすと、本発明により、特定の組成を有する触媒を利用する方法であって、多価不飽和化合物、より特定的にはジオレフィンの水素化と、軽質硫黄含有化合物、より特定的にはチオールをより重質な化合物への変換とを一緒に行うことができる方法が提案される。前記触媒は、従来技術の触媒と比較して改善された安定性および活性を有する。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明により、多価不飽和化合物、より詳細には、ジオレフィンを選択的に水素化すると共に、飽和軽質硫黄含有化合物、より詳細にはチオールをより重質な化合物に変換することができる方法であって、該方法は、第VIB族からの少なくとも1種の金属と、第VIII族からの少なくとも1種の非貴金属金属とを多孔質担体上に担持されて含有する触媒であって、

30

- ・第VIB族元素の酸化物重量による量は、厳格に12重量%超であり；
- ・第VIII族元素の酸化物重量による量は、15重量%未満であり；
- ・前記触媒の構成金属の硫黄化度は、少なくとも60%であり；
- ・第VIII族非貴金属と第VIB族金属との間のモル比が0.2 ~ 0.5 mol/molである

触媒を用いる、方法が記載される。

【0023】

本方法は、処理されるべきガソリンおよび水素によって構成される混合物を触媒上に通過させる工程からなる。

40

【0024】

水素は、一般的に、ジオレフィンを水素化するのに必要な化学量論量（1モルのジオレフィン当たり水素1モル）に対してわずかに過剰から5モル/モルまでで導入される。

【0025】

ガソリンおよび水素によって構成される混合物が触媒と接触させられる際の圧力は0.5 ~ 5 MPaであり、その際の温度は80 ~ 220 °Cであり、液空間速度（liquid hourly space velocity: LHSV）は1 ~ 10 h⁻¹である（液空間速度は、1時間当たりかつ触媒1リットル当たりの供給材料のリットル（l/l/h）で表される）。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 6 】

本発明は、あらゆるタイプの化学的な族、特に、ジオレフィン、モノオレフィン、およびチオールおよび軽質スルフィドの形態の硫黄含有化合物を含むガソリンの処理方法に関する。本発明は、転化ガソリン、特に、接触分解、流動床接触分解（FCC）、コーキング法、ビスブレーキング法または熱分解法からのガソリンの変換において特に適用性がある。本発明が適用可能である供給材料の沸点は、 $0 \sim 280$ 、より精密には $30 \sim 250$ である。供給材料はまた、3または4個の炭素原子を含有する炭化水素を含んでもよい。

【 0 0 2 7 】

例えば、接触分解装置（FCC）からのガソリンは、平均して、 $0.5 \sim 5$ 重量%のジオレフィン、 $20 \sim 50$ 重量%のモノオレフィン、 10 重量ppm ~ 0.5 重量%の硫黄（一般的には、 300 重量ppm未満のチオールを含む）を含有する。チオールは、一般的には、軽質ガソリンフラクション、より精密には、沸点が 120 未満であるフラクション中に濃縮される。

【 0 0 2 8 】

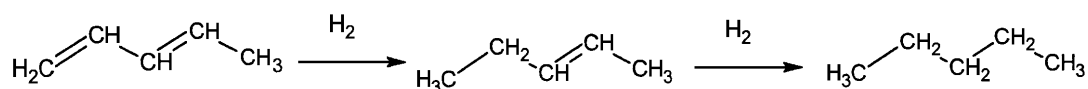
本方法に記載されたガソリンの処理は、主として、
 ・ジオレフィンをモノオレフィンに選択的に水素化すること
 ・モノオレフィンとの反応により軽質飽和硫黄含有化合物、主としてチオールをより重質のスルフィドまたはチオールに変換すること
 からなる。

【 0 0 2 9 】

ジオレフィンのモノオレフィンへの水素化は、水素の付加による1,3-ペンタジエン（容易にポリマー化する不安定な化合物である）のペンタ-2-エンへの変換によって下記のように説明される。しかしながら、二次的なモノオレフィンの水素化反応は制限されなければならない。下記例において示されるように、モノオレフィンの水素化反応により、n-ペンタンが形成されるからである。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 】

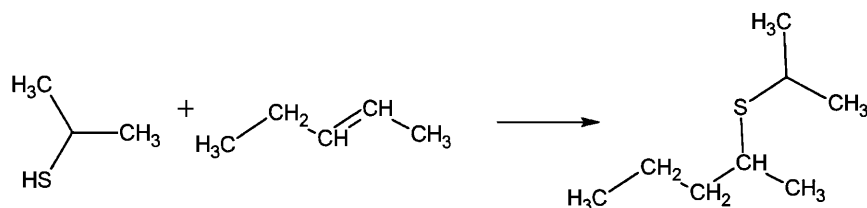


【 0 0 3 1 】

変換されるべき硫黄含有化合物は、主としてチオールである。主たるチオール変換反応は、チオールによるモノオレフィンのチオエーテル化からなる。この反応は、プロパン-2-チオールのペンタ-2-エンへの付加により、プロピルペンチルスルフィドが形成されることによって下記のように説明される。

【 0 0 3 2 】

【 化 2 】



【 0 0 3 3 】

水素の存在下に、硫黄含有化合物の変換は、 H_2S の中間的な形成、次いで、これの供給材料中に存在する不飽和化合物への付加によって行われてもよい。しかしながら、これは、好ましい反応条件の下でのマイナーな経路である。

【0034】

チオールに加えて、より重質な化合物に変換され得る化合物は、スルフィド、主としてジメチルスルフィド、メチルエチルスルフィドおよびジエチルスルフィド、 CS_2 、 COS 、チオフエンおよびメチルチオフエンである。

【0035】

所定の場合には、軽質窒素含有化合物、主として、ニトリル、ピロールおよびその誘導体をより重質な化合物に変換する反応を観察することも可能である。

【0036】

本発明において記載される方法は、処理されるべき供給材料を水素の流れと混合し、これを第VIB族（新周期律表表記法における第6族：Handbook of Chemistry and Physics, 第76版, 1995 - 1996）からの少なくとも1種の金属と、少なくとも1種の第VIII族非貴金属（前記分類の第8、9および10族）を多孔質担体に担持されて含有する触媒と接触させることからなる。

10

【0037】

特に、触媒が以下の特徴を有している時に触媒性能が向上させられることが確立された。

【0038】

酸化物の形態の第VIB族元素の酸化物重量による量は、厳格に12重量%超であり、好ましくは、厳密に14重量%超である。第VIB族金属は、好ましくは、モリブデンおよびタングステンから選択される。より好ましくは、第VIB族金属はモリブデンである。

20

【0039】

触媒はまた、第VIII族非貴金属、好ましくは、ニッケル、コバルトおよび鉄から選択されるものを含有する。より好ましくは、第VIII族非貴金属は、ニッケルによって構成される。第VIII族非貴金属の量（酸化物の形態で表される）は、15重量%未満、好ましくは1~10重量%である。

【0040】

第VIII族非貴金属と第VIB族金属との間のモル比は、0.2~0.5 mol/mol、好ましくは0.25~0.45 mol/molである。

【0041】

好ましくは、水銀多孔度測定法によって測定される総細孔容積が0.4 cm³/g超、好ましくは0.7 cm³/g超かつ1.4 cm³/g未満である触媒が用いられる。水銀多孔度測定法は、140°のぬれ角を有するASTM D4284-92基準を用い、MicromeriticsからのAutopore IIIモデルにより行われる。

30

【0042】

触媒の比表面積は、好ましくは250 m²/g未満、より好ましくは30~150 m²/gである。

【0043】

さらに、直径が0.1ミクロン超である細孔の触媒の細孔容積（水銀多孔度測定法によって測定される）は、総細孔容積の少なくとも25%、より好ましくは少なくとも30%を示す。本発明者らは、この細孔分布が触媒中のガム状物形成を制限することを観察した。

40

【0044】

直径が0.004~0.009ミクロンである触媒の細孔容積は、総細孔容積の好ましくは0.5~3%、より好ましくは1~2%を示す。

【0045】

好ましくは、本発明の触媒は、アルカリ金属とアルカリ土類金属のどちらも含有しない。

【0046】

好ましくは、本発明の触媒は、ハロゲン、特にフッ素を全く含有しない。

【0047】

50

好ましくは、酸化物の形態下にある触媒試験前の本発明の触媒は、炭素を全く含有しない。

【0048】

触媒担体は、好ましくは、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素およびこれらの酸化物の混合物から選択される多孔質金属酸化物である。より好ましくは、アルミナが用いられ、一層より好ましくは、高純度アルミナである。

【0049】

非常に好ましくは、立方晶ガンマアルミナまたはデルタアルミナが用いられ得、より好ましくはデルタアルミナが用いられる。

【0050】

好ましくは、水銀多孔度測定法によって測定される総細孔容積が $0.8 \sim 1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.9 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である担体が用いられる。

【0051】

さらに、直径が $0.1 \mu\text{m}$ 超である細孔の担体の細孔容積（水銀多孔度測定法によって測定される）は、総細孔容積の好ましくは少なくとも 20% 、より好ましくは少なくとも 25% を示す。

【0052】

担体の比表面積は、好ましくは $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、より好ましくは $30 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0053】

本発明の好ましい実施形態は、 $1 \sim 10\%$ の NiO の形態にあるニッケル酸化物、 12% 超の MoO_3 の形態にあるモリブデン酸化物を含有し、ニッケル/モリブデンのモル比が $0.25 \sim 0.45$ であり、金属は高純度アルミナ担体上に担持され、触媒を構成する金属の硫化度が 80% 超である触媒を用いることに対応する。

【0054】

本発明の触媒は、当業者に知られるあらゆる技術を用いて調製されてよいが、特に、第VIII族および第VIB族からの元素を、選択された担体上に含浸させることによって調製される。前記含浸は、例えば、可及的に正確に担体の多孔度を満たすように、所望量の元素が選択された溶媒、例えば脱塩水に可溶性の形態で正確に導入される乾式含浸のような当業者に知られた技術を用いて行われてよい。その時までには溶液で満たされた担体は、好ましくは乾燥させられる。好ましい担体はアルミナであり、これは、当業者に知られたあらゆるタイプの前駆体および形状化ツールから調製されてよい。

【0055】

第VIII族および第VIB族元素を導入し、場合によっては、触媒を形状化した後、それは、活性化処理を経る。この処理は、一般的には、元素の分子前駆体を酸化物相に変換することを目的とする。この場合、それは酸化処理であるが、触媒の単純な乾燥も行われてよい。か焼とも称される酸化処理の場合、これは、一般的に、空气中または希釈酸素中で行われ、処理温度は、一般的には $200 \sim 550$ 、好ましくは $300 \sim 500$ である。触媒調製法において用いられてよい第VIB族および第VIII族金属の塩の例は、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、七モリブデン酸アンモニウム、メタタングステン酸六アンモニウムである。十分な溶解性を有し、かつ、活性化処理の間に分解し得る当業者に知られているあらゆる他の塩も用いられてよい。

【0056】

か焼後、担体上に担持された金属は酸化物の形態にある。ニッケルおよびモリブデンの場合、金属は、主として、 MoO_3 および NiO の形態にある。処理されるべき供給材料との接触の前に、触媒は硫化工程を経る。金属酸化物を MoS_2 および Ni_3S_2 等のスルフィドに変換するために、硫化は、好ましくは、スルホ還元媒体（sulphoreducing medium）中、すなわち、 H_2S および水素の存在下に行われる。硫化は、 H_2S と水素を含有する流れ、または、触媒の存在下に H_2S に分解し得る硫黄含有化合物と水素を触媒上に注入することによって行われる。ジメチルジスルフィド等のポリスルフィドは、触媒を

10

20

30

40

50

硫化するために日常的に用いられる H_2S の前駆体である。温度は、 H_2S が金属酸化物と反応して金属スルフィドを形成するように調整される。前記硫化は、水素化脱硫反応器に対して現場または現場外（反応器の外側または内側）で行われてよく、その際の温度は、 $200 \sim 600$ 、より好ましくは $300 \sim 500$ である。

【0057】

活性であるようにするために、金属は、十分に硫化されなければならない。触媒上に存在する硫黄（S）と前記元素との間のモル比が、考慮中の元素の完全硫化に相当する理論モル比の少なくとも 60% である：

$$(S / \text{元素})_{\text{触媒}} = 0.6 \times (S / \text{元素})_{\text{理論}}$$

場合に、元素は、「十分に」硫化されたと考えられる

ここで、 $(S / \text{元素})_{\text{触媒}}$ は、触媒上に存在する硫黄（S）と元素との間のモル比であり；

$(S / \text{元素})_{\text{理論}}$ は、元素のスルフィドへの完全硫化に相当する硫黄と元素との間のモル比である。

【0058】

この理論モル比は、考慮中の元素：

$$(S / Fe)_{\text{理論}} = 1$$

$$(S / Co)_{\text{理論}} = 8 / 9$$

$$(S / Ni)_{\text{理論}} = 2 / 3$$

$$(S / Mo)_{\text{理論}} = 2 / 1$$

$$(S / W)_{\text{理論}} = 2 / 1$$

によって決まる。

【0059】

触媒が複数種の金属を含むとすると、触媒上に存在する S と合算された元素と間のモル比も、各元素のスルフィドへの完全硫化に相当する理論モル比の少なくとも 60% でなければならない、計算は、各元素の相対的なモルの割合に比例して行われる。

【0060】

例えば、モリブデンおよびニッケルを含みそれぞれのモルの割合が 0.7 および 0.3 である触媒について、最小のモル比 $(S / Mo + Ni)$ は、関係式：

$$(S / Mo + Ni)_{\text{触媒}} = 0.6 \times \{ (0.7 \times 2) + (0.3 \times (2 / 3)) \}$$

によって与えられる。

【0061】

非常に好ましくは、金属の硫化度は 80% 超である。

【0062】

硫化は、従前の金属還元工程を行うことなく酸化物の形態にある金属について行われる。還元された金属を硫化することは、酸化物の形態にある金属を硫化することより困難であることが知られている。

【0063】

本発明の選択的水素化法では、処理されるべき供給材料は、水素と混合され、その後に、触媒と接触させられる。注入される水素の量は、水素と水素化されるべきジオレフィンとの間のモル比 (mol / mol) が 1 （化学量論）超かつ 10 未満、好ましくは $1 \sim 5$ であるようにされる。水素があまりに過剰であると、モノオレフィンの過剰な水素化が引き起こされ、その結果として、ガソリンのオクタン価が低減し得る。供給材料全体は、一般的に、反応器の入口に注入される。しかしながら、所定の場合には、反応器内に配置された 2 つの連続する触媒床の間に供給材料の一部または全部を注入することが有利であり得る。この実施形態は、供給材料中に存在するポリマー、粒子またはガム状物の沈着物によって反応器への入口が閉塞されても反応器が操作を続けることを可能にし得る。

【0064】

ガソリンおよび水素によって構成される混合物が触媒と接触させられる際の温度は、 $80 \sim 220$ 、好ましくは $90 \sim 200$ であり、液空間速度 ($LHSV$) は $1 \sim 10 h$

10

20

30

40

50

・¹である（液空間速度の単位は、1時間当たりかつ触媒1リットル当たりの供給材料リットル（1/1/h）である）。圧力は、反応混合物が反応器内で主として液体の形態であるように調整される。圧力は、0.5～5MPa、好ましくは1～4MPaである。

【0065】

上記条件下に処理されるガソリンのジオレフィンおよびチオールの含有量は低減させられる。製造されたガソリンが含有するジオレフィンは、一般的に1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満である。チオフェンの沸点（84℃）未満の沸点を有する概して転化された軽質硫黄含有化合物の量は50%超である。このため、蒸留によってガソリンの軽質フラクションを分離することおよび補足的処理を行うことなくこのフラクションを直接的にガソリンプールに送ることが可能である。ガソリンの軽質フラクションは、一般的に120℃未満、好ましくは100℃未満、より好ましくは80℃未満の終留点を有する。

【0066】

この新規な触媒は、欧州特許EP-A-1 077 247において記載された方法における使用に特に適している。

【0067】

（実施例1：触媒A、B、CおよびD（本発明に合致しない）、EおよびF（本発明に合致する）の調製）

触媒A、B、C、D、EおよびFは、乾式含浸法を用いて調製された。合成プロトコルは、セモリブデン酸六アンモニウムおよび硝酸ニッケルの溶液の乾式含浸を行うことからなる。金属前駆体を含有する水溶液の容積は、含浸させられるべき担体の質量に対応する水の吸上げ容積（細孔にしみ込むことができる水の全容積）に等しい。溶液中の前駆体の濃度は、金属酸化物の重量による所望量が担体上に担持されるように調整された。固体は、室温で12時間にわたり熟成のため放置され、120℃で12時間にわたり乾燥させられた。最後に、固体は、500℃で2時間にわたり空気（1l/g・h）中で焼かれた。用いられたアルミナ担体は、Axensによって供給された工業用担体であった。調製された触媒の特徴は、下記表1に示される。調製された触媒は、それらの活性相の含有量によって区別された。

【0068】

【表1】

表1：酸化物の形態である触媒A、B、C、D、E、Fの特徴

触媒	A	B	C	D	E	F
MoO ₃ の重量%	5.3	8.0	10	11.1	12.3	14.0
NiOの重量%	1.1	1.7	2.1	2.3	2.5	2.8
Ni/Moモル比	0.4	0.41	0.41	0.4	0.39	0.39
S(BET),m ² /g	126	123	118	118	116	110
総細孔容積(TPV),Hg,cm ³ /g	1.12	1.06	1.03	0.02	1.00	0.94
Hg細孔容積,cm ³ /g(細孔>0.1ミクロン)	0.35	0.33	0.33	0.33	0.32	0.29
細孔容積(細孔>0.1ミクロン),TPVの%	31%	31%	32%	32%	32%	31%
Hg細孔容積,cm ³ /g(0.004ミクロン<細孔<0.009ミクロン)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
総細孔容積の%	1.8%	0.9%	1%	1%	1%	1%

【0069】

多孔度、比表面積、MoO₃の量およびNi/Moモル比の基準に従うと、触媒EおよびFは、それ故に本発明に合致しており、対照的に、触媒A、B、CおよびD（最低のセモリブデン含有量）は、本発明に合致していない。

【0070】

(触媒の評価)

触媒 A、B、C、D、E および F の活性は、攪拌型 500 mL のオートクレーブ反応器において行われるモデル分子の混合物の選択的水素化の試験を用いて評価された。典型的には、2 ~ 6 g の触媒が、硫化装置において大気圧で、15 容積%の H_2S によって構成された H_2S / H_2 混合物中、1 時間あたりかつ触媒 1 g 当たり混合物 1 L として、400 で 2 時間にわたり硫化された。このプロトコールによって、本発明の全触媒について 80 % 超の硫化度が引き出された。硫化された触媒は、反応器に移され、空気から密閉され、次いで、1.5 MPa の全圧および 160 の温度で 250 mL のモデル供給材料と接触させられた。圧力は、水素を加えることによって試験の間一定に維持された。活性試験のために用いられた供給材料は、次の組成を有していた：n - ヘプタン中、3 - メチルチオフェンの形態にある硫黄 1000 重量 ppm、プロパン - 2 - チオールの形態にある硫黄 100 重量 ppm、1 - ヘキセンの形態にあるオレフィン 10 重量 %。試験の時間 $t = 0$ は、触媒および供給材料を接触させることを開始する時に対応する。試験期間は 45 分に固定され、得られた液状流出物のガスクロマトグラフィー分析は、イソプレンの水素化（メチルブテンの形成）、1 - ヘキセンの水素化（n - ヘキサンの形成）および軽質チオールのより重質な化合物への変換（プロパン - 2 - チオールの転化）についての種々の触媒の活性の評価が行われることを可能にした。各反応についての触媒の活性は、各反応について得られた速度定数に対して定義され、触媒 1 グラムに規格化された。速度定数は、反応が一次であるとして計算された：

$$A(X) = k(X) / m$$

ここで：

$A(X)$ = 反応 X についての触媒の活性（触媒 1 g 当たり分⁻¹）；

k = 考慮中の反応についての速度定数（分⁻¹）

（ここで： k は、

$$k(X) = (1 / 45) * \ln(100 / (100 - \text{conv}(X)))$$

下記式によって計算され、

45 = 試験の継続時間（分）；

$\text{Conv}(X)$ = 化合物 X の転化率；X = イソプロペンまたはプロパン - 2 - チオールまたは 1 - ヘキセンである）；

m = 試験に用いられた触媒（酸化物形態）の質量；

X : 考慮中の反応

X = イソプレン：イソプレンの水素化

X = 1 - ヘキセン：1 - ヘキセンの水素化

X = プロパン - 2 - チオール：プロパン - 2 - チオールの転化。

【0071】

イソプレンの水素化の方への触媒の選択性は、イソプレンおよび 1 - ヘキセンの水素化での触媒の活性の比： $A(\text{イソプレン}) / A(1 - \text{ヘキセン})$ に等しい。

【0072】

種々の触媒について得られた結果は、下記表 2 に示される。

【0073】

【表 2】

表 2：モデル分子試験での触媒の性能

触媒	A	B	C	D	E	F
A(イソブレン)*10 ³	2.5	3.2	3.7	4.3	4.8	5.0
A(1-ヘキセン)*10 ³	0.016	0.018	0.021	0.025	0.028	0.030
A(イソブレン)/A(1-ヘキセン)	157	177	176	172	173	166
A(プロパン-2-チオール)*10 ³	11.7	無限大*	無限大*	無限大*	無限大*	無限大*

*プロパン-2-チオールの完全な転化

10

【0074】

触媒の全てがジオレフィンの水素化反応に関して高度に選択的であることが理解され得る。それ故に、これらの触媒は、1-ヘキセンを大きく水素化することなくイソブレンを十分に水素化することができた。

【0075】

試験条件下に、活性相が少ない触媒 A 以外の触媒の全てについて軽質チオールの転化が完全であることも理解され得る。

【0076】

触媒 B、C、D、E および F の場合、無限大の活性は、プロパン-2-チオールの完全な転化を意味する。

20

【0077】

対照的に、本発明の触媒 E および F のみが、非常に高いイソブレン水素化活性を有していた。

【0078】

このため、本発明の触媒は、ジオレフィンの選択的水素化および軽質チオールの転化を同時に行うことが可能であるようである。

【0079】

(実施例 2：硫化度の影響)

上記の触媒 E は、実施例 1 において記載されたモデル分子試験（同一の供給材料および操作条件）において評価されたが、従前の硫化工程はない。固体の硫化度は 0 であった。表 3 は、前記触媒を用いて得られた、硫化度に応じた触媒結果を記録する。触媒の従前の硫化は、イソブレンの水素化およびプロパン-2-チオールの転化における触媒の活性並びにその選択性に関して、より特定のには、硫化度が 80% 超である場合において有益性の大きい効果を有することが理解され得る。硫化触媒である場合、無限大の活性は、プロパン-2-チオールの完全な転化を示す。

30

【0080】

【表 3】

表 3：硫化度に応じた触媒 E の性能

	E, 硫化なし	E, 硫化あり		
硫化度, %	0	45	65	86
A(イソブレン)*10 ³	0.2	2.5	3.6	4.8
A(1-ヘキセン)*10 ³	0.011	0.015	0.020	0.028
A(イソブレン)/A(1-ヘキセン)	18	167	180	173
A(プロパン-2-チオール)*10 ³	3	無限大*	無限大*	無限大*

*プロパン-2-チオールの完全な転化

40

【0081】

50

(実施例 3 : N i / M o モル比の影響)

本実施例では、実施例 1 において記載された操作プロトコルを用いて触媒 G および H が調製された。これらの触媒は、それらの N i / M o モル比においてのみ触媒 E とは実質的に異なる (表 4)。このため、それらは、本発明に合致していない。

【 0 0 8 2 】

【表 4】

表 4 : 酸化物の形態である触媒 G および H の特徴

触媒	G	H
M o O ₃ の重量%	1 2 . 0	1 2 . 4
N i O の重量%	0 . 9	8 . 3
N i / M o のモル比	0 . 1 4	1 . 2 8
S (B E T), m ² /g	1 1 7	1 1 2
総細孔容積, c m ³ /g	1 . 0 1	0 . 8 5
H g 細孔容積, c m ³ /g (細孔 > 0 . 1 ミクロン)	0 . 3 3	0 . 2 5
細孔容積 (細孔 > 0 . 1 ミクロン, T P V の%)	3 3 %	2 9 %

【 0 0 8 3 】

触媒 G および H は、実施例 1 に記載されたモデル分子試験において評価された。これらの触媒のために、採用された硫化プロトコルは、80% 超の硫化度を引き出し得た。これらの触媒は、好ましい範囲に落ち着いた 0 . 3 9 の N i / M o モル比を有し、類似の硫化度を有する触媒 E と比較された。

【 0 0 8 4 】

【表 5】

表 5 : モデル分子試験における触媒 E、G および H の性能

触媒	E	G	H
硫化度	86%	87%	90%
A(イソブレン)*10 ³	4.8	1.6	4.6
A(1-ヘキセン)*10 ³	0.028	0.015	0.032
A(イソブレン)/A(1-ヘキセン)	173	107	144
A(プロパン-2-チオール)*10 ³	無限大	10.5	無限大

【 0 0 8 5 】

触媒 G (N i / M o 比 : 0 . 1 4) が、本発明の触媒 E より低いイソブレン水素化活性およびプロパン - 2 - チオールの転化率を有していることが分かるだろう。ニッケル含有量の増加 (触媒 H , N i / M o 比 : 1 . 2 8) が、触媒 E と比較してイソブレンの水素化の活性を増大させないこと、さらには A (イソブレン) / A (1 - ヘキセン) の選択性が大幅に低減させられたことも分かるだろう。

フロントページの続き

- (72)発明者 クリストフ ブシィ
フランス国 リヨン リュ ヴィクトール ラグランジュ 12
- (72)発明者 フロラン ビカール
フランス国 コミュネ リュ デュ クラシエ 10
- (72)発明者 ナタリ マルシャル
フランス国 サン ジュニ ラヴァル ルート デュ ミレネール 12

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開2004-010892(JP, A)
特開2004-230383(JP, A)
特開昭58-205547(JP, A)
特開2003-327970(JP, A)
特開2000-239668(JP, A)
特開2001-055584(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 45/38
B01J 27/051
B01J 35/10