

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5563259号  
(P5563259)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.

F I

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

B O 1 J 23/88 (2006. 01)

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

C 1 O G 45/38

B O 1 J 23/88 M

B O 1 J 35/10 3 O 1 A

請求項の数 10 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-204169 (P2009-204169)  
 (22) 出願日 平成21年9月4日 (2009. 9. 4)  
 (65) 公開番号 特開2010-90366 (P2010-90366A)  
 (43) 公開日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)  
 審査請求日 平成24年8月31日 (2012. 8. 31)  
 (31) 優先権主張番号 0804842  
 (32) 優先日 平成20年9月4日 (2008. 9. 4)  
 (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  
 ワーブレオ 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 100106091  
 弁理士 松村 直都

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特定の組成を有する硫化触媒を用いる選択的水素化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多不飽和化合物をモノ不飽和化合物に選択的に水素化する方法であり、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重量化と一緒にに行い得る方法であって、第VIb族からの少なくとも1種の金属および第VIII族からの少なくとも1種の非貴金属を担体上に担持されて含有する触媒を用い、

・第VIb族からの元素の酸化物の重量による量：4～20重量％；

・第VIII族からの元素の酸化物の重量による量：15重量％未満；

・前記触媒の構成金属の硫化度：少なくとも80％；

・第VIII族からの非貴金属と第VIb族からの金属の間のモル比：0.6～3mol/mol；

・触媒の単位表面積当たりの第VIb族からの元素の密度：触媒の面積 (m<sup>2</sup>) 当たり第VIb族元素の酸化物厳密に  $7 \times 10^{-4}$  グラム未満であり、触媒の担体が高純度のアルミナであり、第VIb族からの金属がモリブデンであり、第VIII族からの非貴金属がニッケルである、方法。

【請求項 2】

触媒は、第VIII族からの元素の酸化物の重量含有量1～10重量％を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第VIII族からの非貴金属と第VIb族からの金属の間のモル比は1～2mol/molの

20

範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒は、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  超の総細孔容積を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

触媒は、 $0.4 \sim 1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲の総細孔容積を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

触媒の比表面積は  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 7】

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 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

触媒担体は、 $0.4 \sim 1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲の細孔容積を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

触媒担体は、 $0.5 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲の細孔容積を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

20

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つの方法による選択的水素化方法であって、仕込原料は、 $80 \sim 220$  の範囲の温度、 $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$  の範囲の液体毎時空間速度、および  $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$  の範囲の圧力で触媒と接触させられる、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

新しい環境基準を満足するガソリンの製造は、それらの硫黄含有量が、一般的には  $50 \text{ ppm}$  を超えない、好ましくは  $10 \text{ ppm}$  未満の値まで大幅に低減させられることを必要とする。

【0002】

30

ガソリンプールの  $30 \sim 50\%$  を示し得る、転化ガソリン、より特定的には、接触分解からのものは、高いモノオレフィンおよび硫黄の含有量を有することも知られている。

【0003】

この理由のため、ガソリン中に存在する硫黄は、 $90\%$  超が、以降 FCC (fluid catalytic cracking: 流動接触分解) ガソリンと称されることになる接触分解法からのガソリンに起因する。FCC ガソリンは、それ故に、本発明の方法のための好ましい仕込原料を構成する。

【0004】

より一般的には、本発明の方法が適用可能であるのは、所定比率のジオレフィンを含有しており、かつ、 $C_3$  および  $C_4$  留分からのいくつかのより軽質の化合物をも含有し得るあらゆるガソリン留分である。

40

【0005】

分解装置からのガソリンは、一般的には、モノオレフィンおよび硫黄を豊富に含むが、ジオレフィンも、接触分解からのガソリンについて、 $1 \sim 5$  重量%の幅で変動し得る含有量で含む。ジオレフィンは、容易に重合する不安定な化合物であり、一般的に、このようなガソリンのあらゆる処理、例えば、ガソリン中の硫黄含有量に関する規格を満たすことを目的とする水素化脱硫処理が行われ得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しかつ水素の消費量並びにガソリンのオクタン価の喪失を制限するように、このような水素化はジオレフィンに選択的に適用されなければならない。さらに、特許出願 EP-01077247 A1 に記載されているように、脱硫工程前に、重量化に

50

よって飽和軽質硫黄含有化合物（これら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である）を変換することが有利である。これは、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は、簡単な蒸留によってオクタン価の喪失なしで生じさせられ得ることを意味するからである。

【0006】

さらに、処理されるべき仕込原料中に存在するジエン性化合物は不安定であり、重合によりガム状物を形成する傾向を有する。このガム状物の形成によって、結果的に、選択的水素化触媒が徐々に不活性化するかまたは反応器が徐々に閉塞していく。それ故、工業的な適用のために、触媒の最大のサイクル時間を保証するように重合体の形成を制限する触媒、すなわち、仕込原料中の炭化水素による重合体またはガム状物前駆体の連続的な抽出を促進するために低い酸性度を有するかまたは最適化された多孔度を有する触媒を用いることが重要である。

10

【0007】

本発明は、多飽和化合物、より特定的には、一緒にジオレフィンの水素化並びに軽質硫黄含有化合物、より特定的にはチオール（メルカプタン：mercaptan）の重量化を可能にする方法における新規な触媒の使用に関する。

【0008】

本発明の一つの利点は、チオールを重量化してそれらをより容易に分離し得るようにし、そして、それらを続く水素化脱硫工程において除去することによって硫黄の除去を促進することである。

20

【0009】

本発明の別の利点は、高いオクタン価を有するガソリンの製造である。

【0010】

本発明の第3の利点は、触媒の調剤（formulation）が高い脱ジエン化活性、重合体形成に関してより良好な触媒の安定性、ジオレフィンの水素化に関して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ついての良好な活性を提供するように調整されるという事実に存する。

【背景技術】

【0011】

文献には、ジオレフィンのモノオレフィンへの選択的水素化または重量化によるチオールの変換のいずれかまたはこれらの反応タイプの両方が1または2工程で行われることを可能にし得る触媒の調剤または方法が記載されている。

30

【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。それ故に、多くの特許は、パラジウム含有選択的水素化触媒を提案する。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、毒、特に硫黄の存在に敏感である。本発明は、本発明の触媒がパラジウムを含まず、より一般的に貴金属を含有しない点で、このような触媒とは異なっている。

【0013】

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

40

【0014】

特許文献2は、ニッケルおよびモリブデンをアルミナベースの担体上に含有する触媒によるジオレフィンの選択的水素化のための方法に関する。この方法は、金属ニッケルおよびモリブデンが酸化物の形態で用いられる点を特徴とする。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ている点でこの従来技術とは異なっている。

【0015】

以下の特許および特許出願は、チオエーテル化反応および場合によるジオレフィンの選

50

択的水素化によってチオールを重量化するための解決策を提案する。

【 0 0 1 6 】

特許文献 3 には、第 1 工程において、第 VIII 族からの金属、好ましくは酸化物形態のニッケルを含む触媒上でのジオレフィン上への付加によってチオールをスルフィドに変換し得、次いで、第 2 の工程において、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、当該特許とは異なる。選択的水素化工程および硫黄含有化合物を重量化するための工程は、一緒に、硫化された形態で用いられた同一の触媒上で行われているからである。

【 0 0 1 7 】

特許文献 4 には、 $C_3 - C_5$  留分の選択的水素化およびチオエーテル化方法であって、軽質化合物およびチオエーテルを別々に回収し得る 2 つの分画帯域を含む蒸留装置によって特徴付けられる方法が記載されている。記載された触媒は、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。本発明の触媒は、水素化金属が第 VIb 族からの金属でありニッケル含有量が 15 重量 % 未満である点で当該特許とは異なっている。

【 0 0 1 8 】

特許文献 5 には、第 VIb 族からの少なくとも 1 種の金属および第 VIII 族からの 1 種の金属をアルミナ上に担持されて含有する触媒を用いる選択的水素化法が提案されている。第 VIII 族からの金属と第 VIb 族からの金属の間のモル比は  $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/mol}$  の範囲である。本発明の触媒は、第 VIII 族金属と第 VIb 族金属の間のモル比が  $0.6 \sim 3 \text{ mol/mol}$  の範囲である点さらには触媒の単位表面積当たりの第 VIb 族元素の密度の点で当該従来技術とは異なっている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】 欧州特許出願公開 0 6 8 5 5 5 2 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 4 6 9 2 2 3 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 5 8 0 7 4 7 7 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 8 5 1 3 8 3 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 7 1 7 3 6 7 4 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

文献に記載された解決策を考慮して、本発明は、多飽和化合物、より特定的にはジオレフィンの水素化並びに軽質硫黄含有化合物、より特定的にはチオールの重量化を共に行うために用いられ得る特定の組成を有する触媒を用いる方法を提案する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 1 】

本発明は、多飽和化合物、より特定的にはジオレフィンの選択的水素化を、飽和軽質硫黄含有化合物、より特定的にはチオールの重量化と一緒にに行い得る方法であって、第 VIb 族からの少なくとも 1 種の金属および第 VIII 族からの少なくとも 1 種の非貴金属を多孔質担体上に担持されて含有し、

- ・ 第 VIb 族からの元素の酸化物の重量による量は 4 ~ 20 重量 % の範囲であり；
  - ・ 第 VIII 族からの元素の酸化物の重量による量は 15 重量 % 未満であり；
  - ・ 前記触媒の構成金属の硫化度は少なくとも 60 % であり；
  - ・ 第 VIII 族からの非貴金属と第 VIb 族からの金属の間のモル比は  $0.6 \sim 3 \text{ mol/mol}$  の範囲であり；
  - ・ 触媒の単位表面積当たりの第 VIb 族からの元素の密度は、触媒面積 ( $\text{m}^2$ ) 当たり第 VIb 族の酸化物の重量厳密に  $10^{-3}$  グラム未満である
- 触媒を用いる、方法を記載する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

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すことからなる。

## 【 0 0 2 3 】

水素は、一般的に、わずかに過剰に、ジオレフィンを水素化するのに必要なモルの化学量論（ジオレフィンのモル当たり水素 1 モル）に対してモル当たり 5 モルまで導入される。

## 【 0 0 2 4 】

ガソリンおよび水素によって構成される混合物は、0.5 ~ 5 MPa の範囲の圧力、80 ~ 220 の範囲の温度、 $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$  の範囲の液体毎時空間速度（liquid hourly space velocity: LHSV）（液体毎時空間速度は、毎時の触媒の容積（L）当たりの仕込原料の容積（L）（ $\text{L} / \text{L} \cdot \text{h}$ ）で表される）で触媒と接触させられる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 5 】

本発明は、あらゆるタイプの化学的族、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にある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、特に、転化ガソリン、特に接触分解、流動接触分解（FCC）からのガソリン、コークス化法からのガソリン、ビスプレーキング法からのガソリンまたは熱分解法からのガソリンの変換における適用のものである。本発明が適用される仕込原料は、0 ~ 280 の範囲、より正確には 30 ~ 250 の範囲の沸点を有する。仕込原料は、3 または 4 個の炭素原子を含有する炭化水素も含み得る。

## 【 0 0 2 6 】

例えば、接触分解装置に由来するガソリン（FCC）は、平均で、0.5 ~ 5 重量 % の範囲のジオレフィン、20 ~ 50 重量 % の範囲のモノオレフィン、10 重量 ppm ~ 0.5 重量 % の範囲の硫黄（一般的には、少なくとも 300 ppm のチオールを有する）を含有する。チオールは、一般的には、ガソリンの軽質フラクション、より正確には 120 未満の沸点を有するフラクションに濃縮される。

## 【 0 0 2 7 】

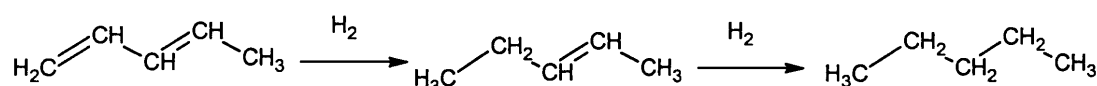
本発明の方法に記載されるガソリンの処理は、主として、  
・ジオレフィンをモノオレフィンに選択的に水素化すること；  
・モノオレフィンとの反応によって軽質飽和硫黄含有化合物、主にチオールをスルフィドまたはより重質のチオールに変換すること  
からなる。

## 【 0 0 2 8 】

ジオレフィンをモノオレフィンに水素化するための反応は、不安定な化合物である 1, 3 - ペンタジエンの変換によって下記に例証され、これは、容易にペンタ - 2 - エンに水素化され得る。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るべきである。下記の例に見られるように、それらは、結果として、n - ペンタンの形成をもたらすからである。

## 【 0 0 2 9 】

## 【化 1】



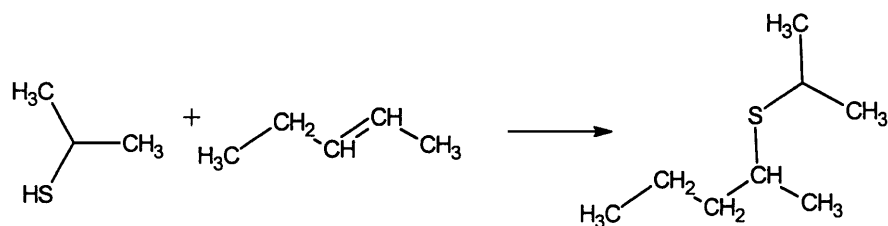
## 【 0 0 3 0 】

変換されるべき硫黄含有化合物は、主に、チオールおよびスルフィドである。主な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

、プロピルペンチルスルフィドを形成するペンタ - 2 - エン上へのプロパン - 2 - チオール  
の付加によって下記に例証される。

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



10

【 0 0 3 2 】

水素の存在下に、硫黄含有化合物の変換は、 $\text{H}_2\text{S}$  の中間形成を介しても起こり得、 $\text{H}_2\text{S}$  は、次いで仕込原料中に存在する不飽和化合物に付加し得る。この経路は、しかしながら、好ましい反応条件下にマイナーなルートである。

【 0 0 3 3 】

チオールに加えて、変換されかつ重量化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、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{COS}$ 、チオフアンおよびメチルチオフアンである。

20

【 0 0 3 4 】

所定の場合、軽質窒素含有化合物（主に、ニトリル、ピロールおよびその誘導体）の重量化反応が観察され得る。

【 0 0 3 5 】

本発明において記載された方法は、水素の流れとの混合物として処理されるべき仕込原料を、第VIb族（元素周期律表の新表記法における第6族：Handbook of Chemistry and Physics, 76版, 1995 - 1996）からの少なくとも1種の金属および第VIII族（前記分類の第8、9および10族）からの少なくとも1種の金属を多孔質担体上に担持されて含有する触媒と接触させることからなる。

【 0 0 3 6 】

30

特に、触媒の性能は、触媒が以下の特徴を有する場合に向上させられることが見出された：

酸化物形態における第VIb族からの元素の酸化物の重量による量は、4 ~ 20重量%の範囲、好ましくは5 ~ 15重量%の範囲である。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。

【 0 0 3 7 】

触媒はまた、好ましくはニッケル、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有する。より好ましくは、第VIII族からの非貴金属は、ニッケルによって構成される。第VIII族からの非貴金属の量は、酸化物の形態で表されて、15重量%未満、好ましくは、1 ~ 10重量%の範囲である。

40

【 0 0 3 8 】

第VIII族からの非貴金属と第VIb族からの金属の間のモル比は、0.6 ~ 3 mol / mol の範囲、好ましくは1 ~ 2.5 mol / mol の範囲である。

【 0 0 3 9 】

$\text{Ni} / \text{Mo}$  モル比3を超え、かつ4重量%超のモリブデン含有量のために、含浸溶液を調製するためにそれらの種を溶解させることは困難である。

【 0 0 4 0 】

触媒の単位表面積当たりのモリブデンの密度は、触媒の面積 ( $\text{m}^2$ ) 当たり  $\text{MoO}_3$  厳密に  $10^{-3}$  グラム未満、好ましくは触媒の面積 ( $\text{m}^2$ ) 当たり  $\text{MoO}_3$  厳密に  $7 \times 10$

50

・<sup>4</sup> グラム未満である。

【0041】

好ましくは、水銀ポロシメトリによって測定される総細孔容積  $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  超、好ましくは  $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  超かつ  $1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  未満を有する触媒が用いられる。水銀ポロシメトリは、US 標準ASTM D4284-92に従ってぬれ角  $140^\circ$  で、MicrometricsからのAutopore IIIモデルを用いて測定される。触媒の比表面積は、好ましくは  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である。好ましくは、本発明の触媒は、アルカリ金属もアルカリ土類金属も含有しない。

【0042】

触媒担体は、好ましくは、アルミナ、アルミン酸ニッケル、シリカ、炭化ケイ素から選択される多孔質金属酸化物またはこれらの酸化物の混合物である。好ましくはアルミナが用いられ、より好ましくは高純度アルミナである。好ましくは、用いられる担体は、 $0.4 \sim 1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲、好ましくは  $0.5 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲の総細孔容積（水銀ポロシメトリによって測定される）を有する。担体の比表面積は、好ましくは  $350 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満である。

【0043】

変形例では、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。

【0044】

本発明の好ましい実施において、NiOの形態のニッケル酸化物の重量含有量  $1 \sim 15\%$ 、 $\text{MoO}_3$  の形態のモリブデン酸化物の重量含有量  $5\%$  超を含有し、かつ、ニッケル/モリブデンのモル比が  $1 \sim 2.5$  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  $80\%$  超である触媒が用いられる。

【0045】

本発明の触媒は、当業者に知られているあらゆる技術、特に、第VIII族および第VIb族からの元素の選択された担体上への含浸を用いて調製され得る。この含浸は、例えば、乾式含浸として当業者に知られている態様であって、正確量の所望の元素が、可及的に正確に担体の細孔を満たし得る選択された溶媒、例えば脱塩水に可溶性の形態で導入される、態様を用いて行われ得る。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、当業者に知られているあらゆるタイプの前駆体および成形ツールから調製され得るアルミナである。

【0046】

第VIII族および第VIb族からの元素を導入し、場合によっては触媒を成形した後、それは、活性化処理を経る。この処理は、一般的に、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、触媒の簡単な乾燥も行われ得る。焼成としても知られる酸化処理の場合、これは、一般的には、空気または希釈酸素中で行われ、処理温度は、一般的には  $200 \sim 550$  の範囲、好ましくは  $300 \sim 500$  の範囲である。触媒調製法における使用のための第VIb族および第VIII族からの金属の塩の例は、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、ヘプタモリブデン酸アンモニウムおよびメタタングステン酸アンモニウムである。十分な可溶性を有し、活性化処理の間に分解され得る当業者に知られている任意の他の塩も用いられ得る。

【0047】

焼成の後、担体上に担持された金属は酸化物形態である。ニッケルおよびモリブデンの場合、金属は、主として、 $\text{MoO}_3$  およびNiOの形態である。処理されるべき仕込原料と接触させられる前に、触媒は硫化工程を経る。硫化は、好ましくは、スルホ還元 (sulpho-reducing) 媒体中、すなわち、 $\text{H}_2\text{S}$  および水素の存在中で行われ、金属酸化物はスルフィド、例えば、 $\text{MoS}_2$  または  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  に変換される。硫化は、触媒上に、 $\text{H}_2\text{S}$  および水素を含有する流れまたは触媒および水素の存在下に  $\text{H}_2\text{S}$  に分解し得る硫黄含有化合物を注入することによって行われる。ポリスルフィド、例えば、ジメチルジスルフィドは、触媒を硫化するために日常的に用いられる  $\text{H}_2\text{S}$  前駆体である。温度は、 $\text{H}_2\text{S}$  が

10

20

30

40

50

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節される。この硫化は、水素化脱硫反応器の現場 (in situ) または現場外 (ex situ) (反応器の内側または外側) において、200 ~ 600 の範囲、より好ましくは300 ~ 500 の範囲の温度で行われ得る。

#### 【0048】

活性であるために、金属は、十分に硫化されなければならない。触媒中に存在する硫黄 (S) と前記元素の間のモル比が考慮下の元素の全硫化に対応する理論的なモル比の少なくとも60%である場合に元素は十分に硫化されたと考えられる：

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

式中：

$(S / \text{元素})_{\text{触媒}}$  は、触媒中に存在する硫黄 (S) と元素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全硫化に対応する硫黄と元素の間のモル比である。

#### 【0049】

この理論モル比は、考慮される元素に応じて変動する：

- ・  $(S / \text{Fe})_{\text{理論}} = 1$
- ・  $(S / \text{Co})_{\text{理論}} = 8 / 9$
- ・  $(S / \text{Ni})_{\text{理論}} = 2 / 3$
- ・  $(S / \text{Mo})_{\text{理論}} = 2 / 1$
- ・  $(S / \text{W})_{\text{理論}} = 2 / 1$

複数種の金属を含む触媒について、触媒上に存在するSと一連の元素の間のモル比も、各元素のスルフィドへの全硫化に対応する理論モル比の60%に少なくとも等しくなければならず、計算は、各元素の相対的なモル割合により比例して行われる。

#### 【0050】

例えば、モリブデンおよびニッケルを0.7および0.3の相対的なモル割合で含む触媒について、最少のモル比  $(S / \text{Mo} + \text{Ni})$  は、関係式：

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

によって与えられる。

#### 【0051】

非常に好ましくは、金属の硫化度は、80%超であるだろう。

#### 【0052】

硫化は、事前の金属還元工程を行うことなく、酸化物形態の金属上で行われる。実際に、還元された金属の硫化は、酸化物形態の金属の硫化より困難であることが知られている。

#### 【0053】

本発明の選択的水素化法において、処理されるべき仕込原料は、触媒と接触させられる前に水素と混合される。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の間のモル比が1 (化学量論) 超かつ10未満、好ましくは1 ~ 5 mol / mol の範囲であるようにされる。あまりに過剰の水素は、結果として、モノオレフィンの強い水素化をもたらし得、その結果、ガソリンのオクタン価が低減する。仕込原料の全体が、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、仕込原料の一部または全部を、反応器内に置かれた2つの連続する触媒床の間に注入することが有利であり得る。この実施は、特に、仕込原料中に存在する重合体、粒子またはガム状物の堆積によって反応器の入口が閉塞した場合に反応器が継続的に操作されることを可能にし得る。

#### 【0054】

ガソリンおよび水素によって構成される混合物は、80 ~ 220 の範囲、好ましくは90 ~ 200 の範囲の温度、1 ~ 10 h<sup>-1</sup> の範囲の液体毎時空間速度 (LHSV) (液体毎時空間速度についての単位は、毎時の触媒の容積 (L) 当たりの仕込原料の容積 (L) (L / L · h) である) で触媒と接触させられる。圧力は、反応混合物が反応器内で主として液体の形態にあるように調節される。圧力は、0.5 ~ 5 MPa の範囲、好まし

10

20

30

40

50



くは 1 ~ 4 M P a の範囲である。

【 0 0 5 5 】

上記に規定された条件下に処理されたガソリンは、低減させられたジオレフィンおよびチオールの含有量を有する。一般的に、生成したガソリンは、1 重量%未満のジオレフィン、好ましくは 0 . 5 重量%未満のジオレフィンを含有する。チオフェンの沸点 ( 8 4 ) 未満の沸点を有する軽質硫黄含有化合物は、一般的に、5 0 % 超転化される。それ故に、蒸留によってガソリンから軽質フラクションを分離することおよび追加的な処理なしで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 1 2 0 未満、好ましくは 1 0 0 未満、より好ましくは 8 0 未満の終点を有する。

10

【 0 0 5 6 】

この新規な触媒は、特許出願EP-01077247 A1において記載された方法に関連する使用に特に適している。

【 0 0 5 7 】

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

触媒 A、B、C、D および E は、乾式含浸によって調製された。合成手順は、ヘプタモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸ニッケルの溶液であって、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吸収容積 ( 細孔に浸透し得る水の総容積 ) に等しい、溶液の乾式含浸を行うことからなっていた。溶液中の前駆体の濃度は、所望重量の金属酸化物を担体上に担持するように調節された。

20

【 0 0 5 8 】

固体は、次いで、室温で 1 2 時間にわたって熟成のために放置され、次いで、1 2 0 で 1 2 時間にわたって乾燥させられた。最後に、固体は、5 0 0 で 2 時間にわたって空気の流れ ( 1 L / g · h ) の中で焼成された。

【 0 0 5 9 】

用いられた担体は、0 . 7 m L / g の細孔容積を有するアルミナであった。調製された触媒の特徴は、下記表 1 に提供される。調製された触媒は、それらの活性な相の含有量の点で異なる。

【 0 0 6 0 】

30

【 表 1 】

表 1 : 酸化物形態における触媒 A、B、C、D、E、F の特徴

触媒	A	B	C	D	E
M o O <sub>3</sub> の重量%	11	12	9	5	7
N i O の重量%	0.6	1.9	4.7	5.2	5.5
N i / M o モル比	0.1	0.3	1	2	1.5
d ( M o O <sub>3</sub> ) ( 1 0 <sup>-4</sup> g / m <sup>2</sup> 触媒 )	4.5	5.0	3.8	1.9	2.9
担体の比表面積, m <sup>2</sup> / g	280	280	280	280	280

40

【 0 0 6 1 】

触媒 C、D および E は本発明に合致している : 対照的に、触媒 A および B は、少なすぎる N i / M o 比を有しており、それ故に、本発明に合致していなかった。

50

## 【 0 0 6 2 】

Ni / Mo モル比 3 を超えて、および、4 重量 % 超のモリブデン含有量のために、含浸溶液を調製するために種を溶解させることは困難である。

## 【 0 0 6 3 】

( 触媒の評価 )

触媒 A、B、C、D および E の活性は、500 mL の攪拌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についての選択的水素化試験によって評価された。大気圧において、硫化ベンチ (sulphurization bench) 中、15 容積 % の  $H_2S$  によって構成される  $H_2S / H_2$  混合物 1 L / g (触媒) · h 下に、400 で 2 時間にわたって 2 ~ 6 グラムの触媒が硫化された。この手順は、本発明の触媒の全てについて 80 % 超の硫化比を生じさせた。硫化された触媒は、次いで、空気の不存在下に反応器に移され、1.5 MPa の全圧および 160 の温度で 250 mL のモデル仕込原料と接触させられた。圧力は、試験の間水素を加えることによって一定に維持された。

10

## 【 0 0 6 4 】

活性試験のために用いられた仕込原料は、以下の組成を有していた：n - ヘプタン中、1000 重量 ppm のメチル - 3 - チオフェンの形態の硫黄、100 重量 ppm のプロパン - 2 - チオールの形態の硫黄、10 重量 % のヘキセン - 1 の形態のオレフィン。

## 【 0 0 6 5 】

試験の時間  $t = 0$  は、触媒を仕込原料と接触させることに対応していた。試験期間は 45 分に固定され、得られた液体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 (メチルブテン形成)、ヘキセン - 1 の水素化 (n - ヘキサンの形成) および軽質チオールの重量化 (プロパン - 2 - チオールの転化) について種々の触媒の活性が評価されることを可能にした。

20

## 【 0 0 6 6 】

各反応についての触媒の活性は、触媒のグラム当たりの各反応について得られた規格化速度定数 (normalized rate constant) に対して規定される。速度定数は、反応について一次を仮定することによって計算される：

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

式中：

$A(X)$ ：反応 X についての触媒の活性 (触媒のグラム当たりの  $\text{分}^{-1}$ )；

30

$k$ ：考慮中の反応についての速度定数 ( $\text{分}^{-1}$ )、下記式にしたがって計算される：

## 【 0 0 6 7 】

【数 1】

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

## 【 0 0 6 8 】

ここで、

45：試験継続期間 (分)；

40

$\text{conv}(X)$ ：化合物 X の転化；X = イソプレンまたはプロパン - 2 - チオールまたはヘキセン - 1；

m：試験に関与した触媒 (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 = ヘキセン - 1：ヘキセン - 1 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。

## 【 0 0 6 9 】

イソプレンの水素化の方への触媒の選択性は、イソプレンおよびヘキセン - 1 を水素化する際の触媒の活性の比に等しい：

50

A (イソブレン) / A (ヘキセン - 1)

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。

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

表 2 : モデル分子試験における触媒の性能

触媒	A	B	C	D	E
A (イソブレン) * 10 <sup>3</sup>	6.1	8.3	25.2	28.3	23
A (ヘキセン-1) * 10 <sup>3</sup>	0.23	0.26	0.25	0.26	0.23
A (イソブレン) / A (ヘキセン-1)	27	32	102	109	98

10

【 0 0 7 1 】

ヘキセン - 1 の大幅な水素化もなく、イソブレンの水素化について、本発明に合致する触媒 C、D および E は、本発明に合致しない触媒 A および B と比較して高い活性を有する。

【 0 0 7 2 】

( 実施例 2 : Mo の表面密度の影響 )

この実施例において、実施例 1 において記載された操作手順を用いて触媒 G および H が調製された。

20

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

表 3 : 酸化物形態における触媒 G および H の特徴

触媒	G	H
MoO <sub>3</sub> の重量%	12	8
NiO の重量%	8	8
Ni / Mo モル比	1.3	1.9
d (MoO <sub>3</sub> ) (10 <sup>-4</sup> g / m <sup>2</sup> 触媒)	11.5	7.2
担体の比表面積, m <sup>2</sup> / g	130	130

30

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

【 表 4 】

表 4 : モデル分子試験における触媒 G および H の性能

触媒	G	H
A (イソブレン) * 10 <sup>3</sup>	6.9	13.6
A (ヘキセン-1) * 10 <sup>3</sup>	0.14	0.13
A (イソブレン) / A (ヘキセン-1)	48	104

40

【 0 0 7 6 】

本発明に合致しない触媒 G ( d MoO<sub>3</sub> > 10<sup>-3</sup> g / m<sup>2</sup> 触媒 ) は、本発明に合致する触媒 H と比較して不十分なイソブレン水素化活性を呈した。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マキシム モンティーユ  
フランス国 グリニ リュ シャルル ドゥ ゴール 0019  
(72)発明者 エロディ ドゥヴェール  
フランス国 リヨン リュ シャトープリアン 0014

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2007-182567(JP,A)  
特公昭54-009595(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10G 1/00-99/00  
B01J 21/00-38/74