

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-90366

(P2010-90366A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10G 45/36 (2006.01)	C10G 45/36	4G169
B01J 23/88 (2006.01)	B01J 23/88 M	4H129
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10 301A	
B01J 27/051 (2006.01)	B01J 35/10 301B	
B01J 37/20 (2006.01)	B01J 27/051 M	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-204169 (P2009-204169)	(71) 出願人	591007826 イエフベ
(22) 出願日	平成21年9月4日(2009.9.4)		フランス国 92852 リュエイユ マ
(31) 優先権主張番号	0804842		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(32) 優先日	平成20年9月4日(2008.9.4)		ワーブレオ 1エ4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100083149 弁理士 日比 紀彦
		(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) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガソリンに含まれる多不飽和化合物のモノ不飽和化合物への選択的水素化並びに不飽和化合物との反応による軽質硫黄含有化合物の重量化を一緒に行う方法を提供する。

【解決手段】 硫化された形態で用いられる、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む担持触媒を用いる。触媒は、特定の組成、第VIII族金属に対する第VIb族金属の最適化された比および触媒の単位表面積当たり第VIb族からの元素の最適化された密度を有する。

【選択図】 なし

【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60%；
- ・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^2 ）当たり第VIb族元素の酸化物厳密に 10^{-3} グラム未満

である、方法。

【請求項 2】

触媒は、モリブデンおよびタンゲ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族からの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族からの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1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 7】

前記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の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

触媒は、 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 超の総細孔容積を有する、請求項1～8のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 10】

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9に記載の方法。

【請求項 11】

触媒の比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である、請求項1～10のいずれか1つに記載の方法。

【請求項 12】

触媒担体は、アルミナ、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前記酸化物の混合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

触媒担体は、高純度のアルミナによって構成される、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

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12または13に記載の方法。

【請求項 15】

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 12 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 16】

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 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 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 ppm を超えない、好ましくは 10 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】

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。

【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。

【0007】

10

20

30

40

50

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。

【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。

【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。

【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。

【0016】

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。

【0017】

特許文献4には、C₃ - C₅ 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

10

20

30

40

50

量が15重量%未満である点で当該特許とは異なっている。

【0018】

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0.2~0.5 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0.6~3 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】

10

【0019】

【特許文献1】欧州特許出願公開0685552号明細書

【特許文献2】米国特許第6469223号明細書

【特許文献3】米国特許第5807477号明細書

【特許文献4】米国特許第5851383号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2007/7173674号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

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。

20

【課題を解決するための手段】

【0021】

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0.6~3 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(m²)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。

30

【0022】

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。

【0023】

40

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。

【0024】

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、1~10 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)(L/L·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】

【0025】

50

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、ピ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。

【0026】

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300ppm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。

10

【0027】

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。

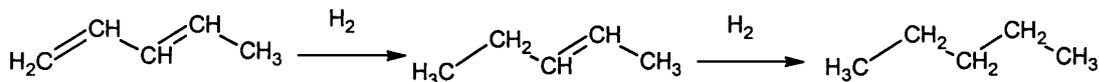
【0028】

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。

20

【0029】

【化1】



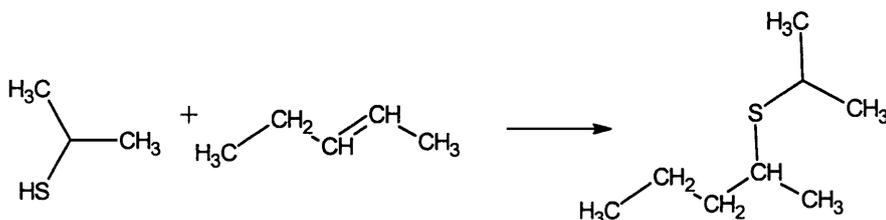
30

【0030】

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。

【0031】

【化2】



40

【0032】

水素の存在下に、硫黄含有化合物の変換は、 H_2S の中間形成を介しても起こり得、H

50

2 S は、次いで仕込原料中に存在する不飽和化合物付加し得る。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。

【0033】

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、 CS_2 、 COS 、チオフアンおよびメチルチオフアンである。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

Ni/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。

【0040】

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 (m^2) 当たり MoO_3 厳密に 10^{-3} グラム未満、好ましくは触媒の面積 (m^2) 当たり MoO_3 厳密に 7×10^{-4} 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 $0.3 cm^3/g$ 超、好ましくは $0.4 cm^3/g$ 超かつ $1.4 cm^3/g$ 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° 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 $300 m^2/g$ 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、 $0.4 \sim 1.4 cm^3/g$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 1.3 cm^3/g$ 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35

10

20

30

40

50

0 m² / 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1～15%、MoO₃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1～2.5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塩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200～550の範囲、好ましくは300～500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、MoO₃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、H₂Sおよび水素の存在中に行われ、金属酸化物はスルフィド、例えば、MoS₂またはNi₃S₂に変換される。硫化は、触媒上に、H₂S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H₂S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H₂S前駆体である。温度は、H₂S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 / 元素)_{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 / 元素)_{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】

10

20

30

40

50

この理論モル比は、考慮される元素に応じて変動する：

- ・ (S / Fe) 理論 = 1
- ・ (S / Co) 理論 = 8 / 9
- ・ (S / Ni) 理論 = 2 / 3
- ・ (S / Mo) 理論 = 2 / 1
- ・ (S / W) 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、各元素の硫化物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 / 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。

【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す得、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⁻¹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、好ましくは1~4 MPaの範囲である。

【0055】

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(84)未満の沸点を有する軽質硫黄含有化合物は、一般的に、50%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120 未満、好ましくは100 未満、より好ましくは80 未満の終点を有する。

【0056】

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。

【0057】

10

20

30

40

50

(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になっていた。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。

【0058】

固体は、次いで、室温で 12 時間にわたって熟成のために放置され、次いで、120 で 12 時間にわたって乾燥させられた。最後に、固体は、500 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。

10

【0059】

用いられた担体は、0.7 mL / 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。

【0060】

【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
MoO ₃ の重量%	11	12	9	5	7
NiOの重量%	0.6	1.9	4.7	5.2	5.5
Ni/Moモル比	0.1	0.3	1	2	1.5
d (MoO ₃) (10 ⁻⁴ g / m ² 触媒)	4.5	5.0	3.8	1.9	2.9
担体の比表面積, m ² / g	280	280	280	280	280

20

30

【0061】

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 Ni / Mo 比を有しており、それ故に、本発明に合致していなかった。

【0062】

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。

【0063】

40

(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 H₂S によって構成される H₂S / H₂ 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。

【0064】

50

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。

【0065】

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。

【0066】

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分⁻¹）；

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

【0067】

【数1】

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

【0068】

ここで、

45：試験継続期間（分）；

$\text{conv}(X)$ ：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 ：試験に参与した触媒（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。

【0069】

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：

$$A(\text{イソプレン}) / A(\text{ヘキセン - 1})$$

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。

【0070】

【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 (イソプレン) * 10 ³	6.1	8.3	25.2	28.3	23
A (ヘキセン-1) * 10 ³	0.23	0.26	0.25	0.26	0.23
A (イソプレン) / A (ヘキセン-1)	27	32	102	109	98

【0071】

ヘキセン - 1 の大幅な水素化もなく、イソプ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。

【 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 ₃ の重量%	12	8
NiO の重量%	8	8
Ni / Mo モル比	1.3	1.9
d (MoO ₃) (10 ⁻⁴ g / m ² 触媒)	11.5	7.2
担体の比表面積, m ² / g	130	130

10

20

【 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 (イソプレン) * 10 ³	6.9	13.6
A (ヘキセン-1) * 10 ³	0.14	0.13
A (イソプレン) / A (ヘキセン-1)	48	104

30

【 0 0 7 6 】

本発明に合致しない触媒 G (d MoO₃ > 10⁻³ g / m² 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プレン水素化活性を呈した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 J 37/20

(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 0 0 1 9

(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 0 0 1 4

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BB04A BB04B BB09A BB09B BB15A BC57A
BC59A BC59B BC60A BC65A BC66A BC67A BC68A BC68B BD05A CB02
CC02 CC05 DA05 EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC06X EC06Y EC07X
EC07Y EC08X EC08Y EC22X EC22Y EC27 FA01 FA02 FB14 FB30
FB50 FC08
4H129 AA02 CA04 DA13 DA19 KA04 KA10 KB03 KC03X KC03Y KC04X
KC23X KC33X KC33Y KD15X KD15Y KD16X KD22X KD24X KD24Y NA03
NA14 NA26

【外国語明細書】

1. Title of Invention**SELECTIVE HYDROGENATION PROCESS EMPLOYING A SULPHURIZED CATALYST WITH A SPECIFIC COMPOSITION****2. Detailed Description of Invention****Field of the invention**

The production of gasoline satisfying new environmental standards necessitates that their sulphur content be reduced substantially, to values which generally do not exceed 50 ppm and are preferably less than 10 ppm.

It is also known that conversion gasolines, more particularly those from catalytic cracking, which may represent 30% to 50% of the gasoline pool, have high mono-olefin and sulphur contents.

For this reason, the sulphur present in the gasoline is more than 90% attributable to gasoline from catalytic cracking processes which will hereinafter be termed FCC gasoline (fluid catalytic cracking). FCC gasolines thus constitute the preferred feed for the process of the present invention.

More generally, the process of the invention is applicable to any gasoline cut containing a certain proportion of diolefins, and which may also contain several lighter compounds from C₃ and C₄ cuts.

Gasoline from cracking units is generally rich in mono-olefins and in sulphur, but also in diolefins with a content, for gasoline from catalytic cracking, which can vary from 1% by weight to 5% by weight. The diolefins are unstable compounds which readily polymerize and generally have to be eliminated before any treatment of such gasoline such as hydrodesulphurization treatments intended to satisfy specifications regarding the sulphur contents in the gasoline can be carried out. However, such hydrogenation must be applied selectively to diolefins in order to limit the hydrogenation of mono-olefins and to limit the consumption of hydrogen as well as the octane loss of the gasoline. Further, as described in patent application EP-01077247 A1, it is advantageous to transform saturated light sulphur-containing compounds by weighting; these are sulphur-containing

compounds with a boiling point which is lower than the boiling point of thiophene, such as methane thiol, ethane thiol, dimethyl sulphide, before the desulphurization step as this means that a desulphurized gasoline fraction mainly composed of mono-olefins containing 5 carbon atoms can be produced with no octane loss by simple distillation.

Further, dienic compounds present in the feed to be treated are unstable and have a tendency to form gums by polymerization. This gum formation results in progressive deactivation of the selective hydrogenation catalyst or progressive blockage of the reactor. For an industrial application, it is thus important to use catalysts which limit the formation of polymers, i.e. catalysts with a low acidity or with an optimized porosity to facilitate continuous extraction of polymers or gum precursors by the hydrocarbons in the feed in order to ensure a maximum cycle time for the catalyst.

The present invention concerns the use of a novel catalyst in a process which allows the joint hydrogenation of polyunsaturated compounds, more particularly diolefins, as well as weighting of light sulphur-containing compounds, more particularly mercaptans.

One advantage of the invention is to facilitate the elimination of sulphur by weighting the mercaptans in order to be able to separate them more easily and thus to eliminate them in a subsequent hydrodesulphurization step.

Another advantage of the invention is the production of a gasoline with a high octane number.

A third advantage of the invention resides in the fact that the catalyst formulation is adjusted in order to provide high de-dienizing activity, better catalyst stability as regards polymer formation, good selectivity as regards

diolefin hydrogenation and good activity for the conversion of mercaptans and other light sulphur-containing compounds.

Prior art

The literature describes catalytic formulations or processes which can allow either the selective hydrogenation of diolefins into mono-olefins or the transformation of mercaptans by weighting, or both of these reaction types to be carried out in one or two steps.

The use of catalysts containing at least one noble metal is known. Thus, a number of patents propose palladium-containing selective hydrogenation catalysts. Palladium is known for its hydrogenating activity and is widely used in selective hydrogenation processes. However, palladium is sensitive to poisons, in particular to the presence of sulphur. The present invention differs from such catalysts in that the catalyst of the invention contains no palladium, and more generally contains no noble metals.

European patent application EP-06 85552 B1 proposes a process for the hydrogenation of diolefins and for reducing the mercaptans content in a catalytic cracking gasoline based on a catalyst containing in the range 0.1% to 1% by weight of palladium.

US-6 469 223 concerns a process for the selective hydrogenation of diolefins on a catalyst containing nickel and molybdenum on a support based on alumina. The process is characterized in that the metals nickel and molybdenum are employed in the oxide form. The present invention differs from this prior art in that the metals are employed in the form of the metal sulphides and not oxides.

The following patents and patent applications propose solutions for weighting mercaptans by thioetherification reactions and optional selective hydrogenation of diolefins.

Patent US-5 807 477 proposes a process which, in a first step, can transform mercaptans into sulphides by addition onto the diolefins over a catalyst comprising a metal from group VIII, preferably nickel in the oxide form, then in a second step of selectively hydrogenating the diolefins in a reactive distillation column in the presence of hydrogen. The present invention differs from that patent since the selective hydrogenation step and step for weighting the sulphur-containing compounds are carried out jointly over the same catalyst used in the sulphurized form.

Patent US-5 851 383 describes a process for selective hydrogenation and thioetherification of C₃-C₅ cuts, characterized by a distillation device comprising two fractionation zones which can separately recover the light compounds and thioethers. The catalysts described are either catalysts based on a group VIII metal or resins containing a metal. A catalyst containing between 15% and 35% of nickel is preferred. The catalyst of the present invention differs from that patent in that the hydrogenation metal is a metal from group VIb and the nickel content is less than 15% by weight.

Patent application US-2007/7173674 proposes a selective hydrogenation process using a catalyst containing at least one metal from group VIb and a metal from group VIII supported on alumina. The molar ratio between the metal from group VIII and the metal from group VIb is in the range 0.2 to 0.5 mol/mol. The catalyst of the present invention differs from that prior art in that the molar ratio between the group VIII metal and the group VIb metal is in the range 0.6 to 3

mol/mol and also in the density of the group VIb element per unit surface area of catalyst.

In view of the solutions described in the literature, the present invention proposes a process employing a catalyst having a specific composition which can be used to carry out joint hydrogenation of polyunsaturated compounds, more particularly diolefins, as well as weighting of light sulphur-containing compounds, more particularly mercaptans.

Brief description of the invention

The present invention describes a process for the selective hydrogenation of polyunsaturated compounds, more particularly diolefins, which can jointly carry out weighting of saturated light sulphur-containing compounds, more particularly mercaptans, said process employing a catalyst containing at least one metal from group VIb and at least one non-noble metal from group VIII deposited on a porous support, and in which:

- the amount by weight of oxide of the element from group VIb is in the range 4% to 20% by weight;
- the amount by weight of oxide of the element from group VIII is less than 15% by weight;
- the degree of sulphurization of the constituent metals of said catalyst is at least 60%;
- the molar ratio between the non-noble metal from group VIII and the metal from group VIb is in the range 0.6 to 3 mol/mol;

- the density of the element from group VIb per unit surface area of catalyst is strictly less than 10^{-3} grams of the oxides of the group VIb element per m^2 of catalyst.

The process consists of passing over the catalyst a mixture constituted by the gasoline to be treated and hydrogen.

The hydrogen is generally introduced in a slight excess, up to 5 moles per mole with respect to the stoichiometry of that which is necessary to hydrogenate the diolefins (one mole of hydrogen per mole of diolefin).

The mixture constituted by the gasoline and hydrogen is brought into contact with the catalyst at a pressure in the range 0.5 to 5 MPa, a temperature in the range 80°C to 220°C , with a liquid hourly space velocity (LHSV) in the range 1 h^{-1} to 10 h^{-1} , the liquid hourly space velocity being expressed in litres of feed per litre of catalyst per hour (l/h).

Detailed description of the invention

The invention concerns a process for the treatment of gasoline comprising any type of chemical family, in particular diolefins, mono-olefins, and sulphur-containing compounds in the form of mercaptans and light sulphides. The present invention is of particular application in the transformation of conversion gasoline, in particular gasoline from catalytic cracking, fluid catalytic cracking (FCC), from a cokefaction process, from a visbreaking process, or from a pyrolysis process. Feeds for which the invention is applicable have a boiling point in the range 0°C to 280°C , more precisely in the range 30°C to 250°C . The feeds may also contain hydrocarbons containing 3 or 4 carbon atoms.

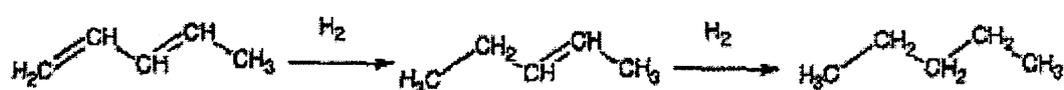
As an example, the gasolines derived from catalytic cracking units (FCC) contain, on average, in the range 0.5% to 5% by weight of diolefins, in the range

20% to 50% by weight of mono-olefins, in the range 10 ppm to 0.5% by weight of sulphur, generally with at least 300 ppm of mercaptans. The mercaptans are generally concentrated in the light fractions of the gasoline and more precisely in the fraction with a boiling point of less than 120°C.

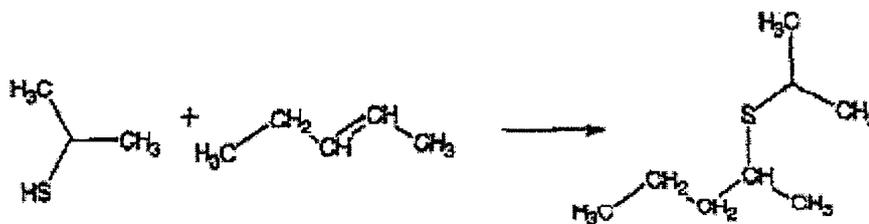
Treatment of the gasoline described in the present process principally consists of:

- selectively hydrogenating the diolefins to mono-olefins;
- transforming the light saturated sulphur-containing compounds, principally mercaptans, into sulphides or heavier mercaptans by reaction with the mono-olefins.

Reactions for hydrogenating diolefins into mono-olefins are illustrated below by the transformation of 1,3-pentadiene, an unstable compound, which can readily be hydrogenated into pent-2-ene. However, secondary mono-olefin hydrogenation reactions should be limited since, as seen in the example below, they would result in the formation of n-pentane:



The sulphur-containing compounds which are to be transformed are principally mercaptans and sulphides. The principal mercaptans transformation reaction consists of thioetherification of mono-olefins by the mercaptans. This reaction is illustrated below by the addition of propane-2-thiol on pent-2-ene to form a propyl pentyl sulphide:



In the presence of hydrogen, sulphur-containing compound transformation may also occur via the intermediate formation of H₂S which may then add to the unsaturated compounds present in the feed. This pathway, however, is a minor route under the preferred reaction conditions.

In addition to the mercaptans, compounds which can be transformed and weighted are sulphides and principally dimethyl sulphide, methyl ethyl sulphide and diethyl sulphide, CS₂, COS, thiophane and methyl thiophane.

In certain cases, light nitrogen-containing compound weighting reactions, principally nitriles, pyrrole and derivatives thereof, may be observed.

The process described in the present invention consists of bringing the feed to be treated as a mixture with a stream of hydrogen into contact with a catalyst containing at least one metal from group VIb (group 6 in the new notation for the periodic table of the elements: Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, 1995-1996) and at least one metal from group VIII (groups 8, 9 and 10) of said classification, deposited on a porous support.

In particular, it has been found that the performances of the catalysts are improved when the catalyst has the following characteristics:

The quantity by weight of oxide of the element from group VIb in the oxide form is in the range 4% to 20% by weight, preferably in the range 5% to 15% by weight. The group VIb metal is preferably selected from molybdenum and tungsten. More preferably, the group VIb metal is molybdenum.

The catalyst also contains a non-noble metal from group VIII preferably selected from nickel, cobalt and iron. More preferably, the non-noble metal from group VIII is constituted by nickel. The quantity of non-noble metal from group VIII, expressed in the oxide form, is less than 15% by weight, preferably in the range 1% by weight to 10% by weight.

The molar ratio between the non-noble metal from group VIII and the metal from group VIb is in the range 0.6 to 3 mol/mol, preferably in the range 1 to 2.5 mol/mol.

Beyond a Ni/Mo molar ratio of 3 and for molybdenum contents of more than 4% by weight, dissolving the species to prepare the impregnation solution is difficult.

The density of molybdenum per unit surface area of catalyst is strictly less than 10^{-3} grams of MoO_3 per m^2 of catalyst, preferably strictly less than 7×10^{-4} grams of MoO_3 per m^2 of catalyst.

Preferably, a catalyst with a total pore volume, measured by mercury porosimetry, of more than $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferably more than $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ and less than $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, is used. The mercury porosimetry is measured in accordance with the US standard ASTM D4284-92 with a wetting angle of 140° , using an Autopore III model from Micrometrics. The specific surface area of the catalyst is preferably less than $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferably, the catalyst of the invention contains no alkali metal, nor alkaline-earth metal.

The catalyst support is preferably a porous metallic oxide selected from alumina, nickel aluminate, silica, silicon carbide, and a mixture of these oxides. Preferably, alumina is used, more preferably pure alumina. Preferably, the support used has a total pore volume, measured by mercury porosimetry, in the

range 0.4 to 1.4 cm³/g, preferably in the range 0.5 to 1.3 cm³/g. The specific surface area of the support is preferably less than 350 m²/g.

In a variation, the support is constituted by cubic gamma alumina or by delta alumina.

In a preferred implementation of the invention, a catalyst is used which contains a content by weight of nickel oxide in the NiO form in the range 1% to 15%, a content by weight of molybdenum oxide in the form MoO₃ of more than 5% and a nickel/molybdenum molar ratio in the range 1 to 2.5, the metals being deposited on a pure alumina support and the degree of sulphurization of the metals constituting the catalyst being more than 80%.

The catalyst of the invention may be prepared using any technique which is known to the skilled person, in particular by impregnation of elements from groups VIII and VIb onto the selected support. This impregnation may, for example, be carried out using the mode which is known to the skilled person as dry impregnation, in which exactly the quantity of the desired elements is introduced, in the form of salts which are soluble in the selected solvent, for example demineralized water, which can fill the pores of the support as exactly as possible. The support which has been filled with the solution is preferably dried. The preferred support is alumina which may be prepared from any type of precursor and forming tool known to the skilled person.

After introducing the elements from groups VIII and VIb and optional forming of the catalyst, it undergoes an activation treatment. This treatment is generally intended to transform the molecular precursors of the elements into the oxide phase. In this case, it is an oxidizing treatment but simply drying of the catalyst may also be carried out. In the case of an oxidizing treatment, also

known as calcining, this is generally carried out in air or in diluted oxygen, and the treatment temperature is generally in the range 200°C to 550°C, preferably in the range 300°C to 500°C. Examples of salts of metals from groups VIb and VIII for use in the catalyst preparation process are cobalt nitrate, nickel nitrate, ammonium heptamolybdate and ammonium metatungstate. Any other salt which is known to the skilled person with a sufficient solubility and which can be decomposed during the activation treatment may also be used.

After calcining, the metals deposited on the support are in the oxide form. In the case of nickel and molybdenum, the metals are principally in the form of MoO_3 and NiO . Before being brought into contact with the feed to be treated, the catalysts undergo a sulphurization step. Sulphurization is preferably carried out in a sulpho-reducing medium, i.e. in the presence of H_2S and hydrogen, to transform the metallic oxides into sulphides such as MoS_2 or Ni_3S_2 . Sulphurization is carried out by injecting onto the catalyst a stream containing H_2S and hydrogen, or a sulphur-containing compound which can decompose into H_2S in the presence of catalyst and hydrogen. Polysulphides such as dimethyldisulphide are H_2S precursors which are routinely used to sulphurize catalysts. The temperature is adjusted so that the H_2S reacts with the metallic oxides to form metallic sulphides. This sulphurization may be carried out in situ or ex situ (inside or outside the reactor) of the hydrodesulphurization reactor at temperatures in the range 200°C to 600°C, more preferably in the range 300°C to 500°C.

In order to be active, the metals must be substantially sulphurized. An element is considered to be substantially sulphurized when the molar ratio between the sulphur (S) present in the catalyst and said element is at least 60% of

the theoretical molar ratio corresponding to total sulphurization of the element under consideration:

$$(S/element)_{catalyst} \geq 0.6 \times (S/element)_{theoretical}$$

in which:

$(S/element)_{catalyst}$ is the molar ratio between the sulphur (S) and the element present in the catalyst;

$(S/element)_{theoretical}$ is the molar ratio between the sulphur and the element corresponding to total sulphurization of the element to the sulphide.

This theoretical molar ratio varies as a function of the element under consideration:

- $(S/Fe)_{theoretical} = 1$
- $(S/Co)_{theoretical} = 8/9$
- $(S/Ni)_{theoretical} = 2/3$
- $(S/Mo)_{theoretical} = 2/1$
- $(S/W)_{theoretical} = 2/1$.

For a catalyst comprising a plurality of metals, the molar ratio between the S present on the catalyst and the set of the elements must also be at least equal to 60% of the theoretical molar ratio corresponding to total sulphurization of each element to the sulphide, the calculation being carried out pro rata with the relative molar fractions of each element.

As an example, for a catalyst comprising molybdenum and nickel with a respective molar fraction of 0.7 and 0.3, the minimum molar ratio $(S/Mo + Ni)$ is given by the relationship:

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

Highly preferably, the degree of sulphurization of the metals will be greater than 80%.

Sulphurization is carried out on the metals in the oxide form without carrying out a prior metal reduction step. It is in fact known that sulphurizing reduced metals is more difficult than sulphurizing metals in the form of oxides.

In the selective hydrogenation process of the invention, the feed to be treated is mixed with hydrogen before being brought into contact with the catalyst. The quantity of hydrogen injected is such that the molar ratio between the hydrogen and the diolefins to be hydrogenated is more than 1 (stoichiometry) and less than 10, preferably in the range 1 to 5 mol/mol. Too large an excess of hydrogen may result in intense hydrogenation of the mono-olefins and as a result a reduction in the octane number of the gasoline. The totality of the feed is generally injected into the reactor inlet. However, it may be advantageous in certain cases to inject a fraction or all of the feed between two consecutive catalytic beds placed in the reactor. This implementation can in particular allow the reactor to continue to be operated if the reactor inlet is blocked by deposits of polymers, particles or gums present in the feed.

The mixture constituted by the gasoline and hydrogen is brought into contact with the catalyst at a temperature in the range 80°C to 220°C, preferably in the range 90°C to 200°C, with a liquid hourly space velocity (LHSV) in the range 1 h⁻¹ to 10 h⁻¹, the units for the liquid hourly space velocity being litres of feed per litre of catalyst per hour (l/l.h). The pressure is adjusted so that the reaction mixture is mainly in the liquid form in the reactor. The pressure is in the range 0.5 MPa to 5 MPa, preferably in the range 1 to 4 MPa.

The gasoline treated under the conditions defined above has a reduced diolefins and mercaptans content. In general, the gasoline produced contains less than 1% by weight of diolefins, preferably less than 0.5% by weight of diolefins. The light sulphur-containing compounds with a boiling point of less than that of thiophene (84°C) are generally more than 50% converted. Thus, it is possible to separate the light fraction from the gasoline by distillation and to send this fraction directly to the gasoline pool without supplemental treatment. The light fraction of the gasoline generally has an end point of less than 120°C, preferably less than 100°C and more preferably less than 80°C.

This novel catalyst is particularly suitable for use in the context of the process described in patent application EP-01077247 A1.

Example 1: Preparation of catalysts A and B (not in accordance) and C, D and E (in accordance with the invention)

Catalysts A, B, C, D and E were prepared by dry impregnation. The synthesis protocol consisted of carrying out dry impregnation of a solution of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate, the volume of the aqueous solution containing the metallic precursors being equal to the water take-up volume corresponding to the mass of the support to be impregnated (total volume of water which can penetrate into the pores). The concentration of precursors in the solution was adjusted so as to deposit the desired weights of metal oxides onto the support.

The solid was then left to mature at ambient temperature for 12 hours, then dried at 120°C for 12 hours. Finally, the solid was calcined at 500°C for two hours in a stream of air (1 l/g.h).

The support used was an alumina with a pore volume of 0.7 ml/g. The characteristics of the catalysts which were prepared are provided in Table 1 below. The prepared catalysts differ in their active phase content.

Table 1: Characteristics of catalysts A, B, C, D, E, F in the oxide form

Catalyst	A	B	C	D	E
% by weight of MoO ₃	11	12	9	5	7
% by weight of NiO	0.6	1.9	4.7	5.2	5.5
Ni/Mo molar ratio	0.1	0.3	1	2	1.5
d MoO ₃ (10 ⁻⁴ g/m ² cat)	4.5	5.0	3.8	1.9	2.9
Specific surface area of support, m ² /g	280	280	280	280	280

Catalysts C, D and E were in accordance with the invention; in contrast, catalysts A and B had a Ni/Mo ratio which was too small and thus were not in accordance with the invention.

Beyond a molar ratio Ni/Mo of 3 and for molybdenum contents of more than 4% by weight, dissolving the species to prepare the impregnation solution is difficult.

Catalyst evaluation

The activity of catalysts A, B, C, D and E was evaluated by a selective hydrogenation test for a mixture of model molecules carried out in a 500 ml stirred autoclave reactor. Between 2 and 6 grams of catalyst were sulphurized at atmospheric pressure in a sulphurization bench under a H₂S/H₂ mixture constituted by 15% by volume of H₂S for 1 l/g.h of catalyst and at 400°C for two hours. This protocol produced sulphurization ratios of more than 80% for all of the catalysts of the invention. The sulphurized catalyst was then transferred into

the reactor in the absence of air and brought into contact with 250 ml of model feed at a total pressure of 1.5 MPa and at a temperature of 160°C. The pressure was kept constant during the test by adding hydrogen.

The feed used for the activity test had the following composition: 1000 ppm by weight of sulphur in the form of methyl-3-thiophene, 100 ppm by weight of sulphur in the form of propane-2-thiol, 10% by weight of olefin in the form of hexene-1, in n-heptane.

The time $t=0$ of the test corresponded to bringing the catalyst into contact with the feed. The test period was fixed at 45 minutes and gas chromatographic analysis of the liquid effluent obtained allowed the activities of the various catalysts to be evaluated for the hydrogenation of isoprene (methylbutene formation), the hydrogenation of hexene-1 (formation of n-hexane) and for weighting of light mercaptans (conversion of propane-2-thiol).

The activity of the catalyst for each reaction is defined with respect to the normalized rate constant obtained for each reaction per gram of catalyst. The rate constant is calculated by assuming first order for the reaction:

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

in which:

$A(X)$: activity of catalyst for reaction X, in min^{-1} per gram of catalyst;

k : rate constant for the reaction under consideration, in min^{-1} , being calculated in accordance with the formula:

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

where:

45: test duration in minutes;

conv(X): conversion of compound X; X = isoprene or propane-2-thiol or hexene-1;

m: mass of catalyst (oxide form) engaged in the test;

X: reaction under consideration:

X = isoprene: hydrogenation of isoprene;

X = hexene-1: hydrogenation of hexene-1;

X = propane-2-thiol: conversion of propane-2-thiol.

The selectivity of the catalyst towards the hydrogenation of isoprene is equal to the ratio of the activities of the catalyst in hydrogenating isoprene and hexene-1:

$$A(\text{isoprene})/A(\text{hexene-1}).$$

The results obtained for the various catalysts are shown in Table 2 below.

Table 2: Performances of catalysts in model molecule test

Catalyst	A	B	C	D	E
$A(\text{isoprene}) \cdot 10^3$	6.1	8.3	25.2	28.3	23
$A(\text{hexene-1}) \cdot 10^3$	0.23	0.26	0.25	0.26	0.23
$A(\text{isoprene})/A(\text{hexene-1})$	27	32	102	109	98

Catalysts C, D and E, in accordance with the invention, have high activity compared with catalysts A and B, not in accordance with the invention, for the hydrogenation of isoprene without significantly hydrogenating the hex-1-ene.

Example 2: Influence of surface density of Mo

In this example, catalysts G and H were prepared using the operating protocol described in Example 1.

Table 3: Characteristics of catalysts G and H in the oxide form

Catalyst	G	H
% by weight of MoO ₃	12	8
% by weight of NiO	8	8
Ni/Mo molar ratio	1.3	1.9
d MoO ₃ (10 ⁻⁴ g/m ² cat)	11.5	7.2
specific surface area of support, m ² /g	130	130

Catalysts G and H were evaluated in the model molecule test described in Example 1.

Table 4: Performances of catalysts G and H in model molecule test

Catalyst	G	H
A(isoprene)*10 ³	6.9	13.6
A(hexene-1)*10 ³	0.14	0.13
A(isoprene)/A(hexene-1)	48	104

Catalyst G, not in accordance with the invention ($d \text{ MoO}_3 > 10^{-3} \text{ g/m}^2_{\text{cat}}$) exhibited a deficient isoprene hydrogenation activity compared with catalyst H, which was in accordance with the invention.

CLAIMS

1. A process for the selective hydrogenation of polyunsaturated compounds into mono-unsaturated compounds which can jointly carry out weighting of saturated light sulphur-containing compounds by reaction with the unsaturated compounds contained in gasoline, said process employing a catalyst containing at least one metal from group VIb and at least one non-noble metal from group VIII deposited on a support, and in which:
 - the amount by weight of oxide of the element from group VIb is in the range 4% to 20%;
 - the amount by weight of oxide of the element from group VIII is less than 15% by weight;
 - the degree of sulphurization of the constituent metals of said catalyst is at least 60%;
 - the molar ratio between the non-noble metal from group VIII and the metal from group VIb is in the range 0.6 to 3 mol/mol;
 - the density of the element from group VIb per unit surface area of catalyst is strictly less than 10^{-3} grams of the oxides of the group VIb element per m^2 of catalyst.
2. A process according to claim 1, in which the catalyst comprises a metal from group VIb selected from molybdenum and tungsten.
3. A process according to claim 2, in which the metal from group VIb is molybdenum.
4. A process according to claim 1, in which the catalyst comprises a non-noble metal from group VIII selected from nickel, cobalt and iron.

5. A process according to claim 4, in which the non-noble metal from group VIII is nickel.
6. A process according to one of the preceding claims, in which the catalyst comprises a weight content of the oxide of the element from group VIII in the range 1% to 10% by weight.
7. A process according to claim 1, in which the degree of sulphurization of the constituent metals of said catalyst is more than 80%.
8. A process according to claim 1, in which the molar ratio between the non-noble metal from group VIII and the metal from group VIb is in the range 1 to 2 mol/mol.
9. A process according to one of the preceding claims, in which the catalyst has a total pore volume of more than $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$.
10. A process according to claim 9, in which the catalyst has a total pore volume in the range $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$.
11. A process according to one of the preceding claims, in which the specific surface area of the catalyst is less than $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
12. A process according to claim 1, in which the catalyst support is a porous metal oxide selected from alumina, silica, silicon carbide and a mixture of said oxides.
13. A process according to claim 12, in which the catalyst support is constituted by pure alumina.
14. A process according to claim 12 or claim 13, in which the support is constituted by cubic gamma alumina or delta alumina.
15. A process according to one of claims 12 to 14, in which the catalyst support has a pore volume in the range 0.4 to $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

16. A process according to claim 15, in which the catalyst support has a pore volume in the range 0.5 to 1.3 cm³/g.
17. A selective hydrogenation process according to one of the preceding claims, in which the feed is brought into contact with the catalyst at a temperature in the range 80°C to 220°C at a liquid hourly space velocity in the range 1 h⁻¹ to 10 h⁻¹ and at a pressure in the range 0.5 to 5 MPa.

1. Abstract

The invention concerns a process for carrying out joint selective hydrogenation of polyunsaturated compounds into mono-unsaturated compounds contained in gasolines, as well as weighting light sulphur-containing compounds by reaction with unsaturated compounds, said process employing a supported catalyst comprising at least one metal from group VIb and at least one non-noble metal from group VIII used in the sulphurized form deposited on a support. The catalyst has a specific composition, an optimized ratio of group VIb metal to group VIII metal and an optimized density of the element from group VIb per unit surface area of catalyst.

2. Representative Drawing

None