



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I492788 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：098129417

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B01J23/883 (2006.01)****B01J35/10 (2006.01)****C10G45/38 (2006.01)****C10G45/58 (2006.01)**

(30)優先權：2008/09/04 法國

08/04842

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

法國

(72)發明人：蒙提利特 馬克席梅 MONTILLET, MAXIME (FR)；迪維斯 艾洛黛 DEVERS, ELODIE (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 295553

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

使用具特定組合物之硫化觸媒之選擇性氫化方法

SELECTIVE HYDROGENATION PROCESS EMPLOYING A SULPHURIZED CATALYST WITH A SPECIFIC COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種用於聯合地進行將汽油中的多不飽和化合物轉變成單不飽和化合物之選擇性氫化及藉由與不飽和化合物反應而使含硫之輕化合物加重之方法，該方法採用包含至少一種選自 VIb 族之金屬及至少一種選自 VIII 族之非貴金屬的受載觸媒，該等金屬係以沉積於載體上的硫化形式使用。該觸媒具有特定組合物、VIb 族金屬對 VIII 族金屬的最佳比例及來自 VIb 族之元素/單位表面積觸媒的最佳密度。

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.

公告本

發明專利說明書

(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：98129417

Bolt $\frac{23}{883}$ (2006.01)

※申請日：98.9.1

※IPC 分類：Bolt $\frac{35}{8}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Cob $\frac{45}{8}$ (2006.01)使用具特定組合物之硫化觸媒之選擇性氫化方法 cob $\frac{45}{8}$ (2006.01)SELECTIVE HYDROGENATION PROCESS EMPLOYING A
SULPHURIZED CATALYST WITH A SPECIFIC COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於聯合地進行將汽油中的多不飽和化合物轉變成單不飽和化合物之選擇性氫化及藉由與不飽和化合物反應而使含硫之輕化合物加重之方法，該方法採用包含至少一種選自 VIb 族之金屬及至少一種選自 VIII 族之非貴金屬的受載觸媒，該等金屬係以沉積於載體上的硫化形式使用。該觸媒具有特定組合物、VIb 族金屬對 VIII 族金屬的最佳比例及來自 VIb 族之元素/單位表面積觸媒的最佳密度。

三、英文發明摘要：

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.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

符合新環境標準的汽油生產必須將其等之硫含量實質減少至通常不超過50 ppm，且較佳係低於10 ppm。

亦已知轉化汽油-更特定而言係來自催化裂解的轉化汽油(其可占汽油組分總合的30%至50%)-具有高單烯烴及硫含量。

是故，汽油中存在的硫有90%以上係屬於源自催化裂解方法之汽油，在下文中稱為FCC汽油(流體催化裂解)。FCC汽油因此構成用於本發明方法之較佳原料。

更概括而言，本發明之方法可用於任何包含一定比例二烯烴的汽油餾分，且該汽油餾分亦可包含多種來自C₃及C₄餾分的更輕化合物。

源自裂解單元之汽油通常富含單烯烴及硫，且亦富含二烯烴，其含量可占催化裂解汽油之1重量%至5重量%。二烯烴係不安定化合物，其易於聚合且通常需要在對該汽油進行任何處理前經去除，例如意欲使汽油中可實現之硫含量符合規定之氫化脫硫處理。然而，該氫化作用必須選擇性地用於二烯烴，以限制單烯烴的氫化且限制氫氣的消耗及汽油中辛烷的損失。此外，如專利申請案EP-01077247 A1中所述，在脫硫步驟之前藉由加重來轉化飽和的含硫之輕化合物(此等係沸點低於噻吩之沸點的含硫化合物，例如甲硫醇、乙硫醇、二甲基硫化物)係有利的，因為這表示可以生產得到主要由含5個碳原子之單烯烴所組成的脫

硫汽油餾分，且不會因簡單的蒸餾而損失辛烷。

此外，原料中待處理之二烯烴化合物係不安定且容易藉聚合作用形成膠質。此膠質的形成會使選擇性氫化觸媒逐漸失活或逐漸堵塞反應器。因此對工業應用而言，使用可限制聚合物形成之觸媒(即具有低酸度或最佳孔隙度之觸媒，其可藉由原料中的烴促進聚合物或膠質前體的不斷提取)以確保觸媒的最高循環時間係非常重要的。

本發明係關於一種新穎觸媒在可使多不飽和化合物(更特定而言係二烯烴)氫化，且同時可使含硫之輕化合物(更特定而言係硫醇)加重之方法中的用途。

本發明之一優點係藉由使硫醇加重，以便能更容易將其分離，且由此在隨後的氫化脫硫步驟中將其去除，而促進硫的去除。

本發明之另一優點為生產具有高辛烷值之汽油。

本發明之第三個優點在於以下事實：觸媒調配物係經調整以提供高脫二烯化活性、對聚合物形成更佳之觸媒安定性、對於二烯烴氫化良好之選擇性及對於硫醇及其他含硫之輕化合物的轉化良好之活性。

【先前技術】

文獻資料描述了催化調配物或方法，其可使二烯烴選擇性氫化成單烯烴或藉由加重來轉化硫醇、或以一或兩步驟進行此等兩類型反應。

已知包含至少一種貴金屬之觸媒的用途。因此，諸多專利提出含鈀的選擇性氫化觸媒。鈀因其氫化活性而為人熟

知且廣泛應用於選擇性氫化方法中。然而，鈀對於毒物十分敏感，尤其係對硫的存在。本發明與該等觸媒的區別在於本發明觸媒不含鈀，且更通常而言不含貴金屬。

歐洲專利申請案EP-06 85552 B1提出一種以包含0.1重量%至1重量%鈀的觸媒為基礎，用於使二烯烴氫化及減少催化裂解汽油中硫醇含量之方法。

US-6 469 223係關於一種利用包含鎳及鉬的觸媒用於選擇性氫化二烯烴之方法，該鎳及鉬係位於以矽石為主的載體上。該方法的特徵在於：金屬鎳及鉬係以氧化物形式使用。本發明與此先前技術的區別在於該等金屬係以硫化物而非氧化物形式使用。

以下專利及專利申請案提出用於藉由硫醚化反應而使硫醇加重及視需要進行二烯烴選擇性氫化之解決方法。

專利US-5 807 477提出一種方法，其在第一步中可利用包含VIII族金屬(較佳係呈氧化物形式的鎳)之觸媒，藉由將硫醇加成至二烯烴上，而將其轉化為硫化物，接著在第二步驟中，於氫氣的存在下，在反應性蒸餾管柱中使二烯烴選擇性氫化。本發明與該專利有所不同，因為選擇性氫化步驟及含硫化合物的加重步驟係利用呈硫化形式之相同觸媒聯合進行。

專利US-5 851 383描述一種用於C₃-C₅餾分之選擇性氫化及硫醚化的方法，其特徵在於包含兩個分餾區域的蒸餾裝置，其可分別回收輕化合物及硫醚。所描述之觸媒係基於VIII族金屬或包含金屬之樹脂的觸媒。以包含15%至35%

之鎳的觸媒較佳。本發明之觸媒與該專利的區別在於：氫化作用金屬係選自VIb族之金屬且鎳含量低於15重量%。

專利申請案US-2007/7173674提出一種選擇性氫化之方法，其利用包含至少一種VIb族金屬及選自VIII族之金屬而承載於砂石的觸媒。該VIII族金屬與該VIb族金屬之間的莫耳比係在0.2至0.5 mol/mol之範圍內。本發明之觸媒與該先前技術的區別在於：VIII族金屬與VIb族金屬之間的莫耳比係在0.6至3 mol/mol之範圍內，且亦在於VIb族元素/單位表面積觸媒之的密度。

基於文獻資料中描述的解決方法，本發明提出一種使用包含特定組合物之觸媒的方法，其可用於同時進行多不飽和化合物(更具體而言係二烯烴)之聯合氫化，及含硫之輕化合物(更具體而言係硫醇)的加重。

【發明內容】

本發明描述一種用於使多不飽和化合物(更具體而言係二烯烴)選擇性氫化之方法，其可聯合進行飽和含硫之輕化合物(更具體而言係硫醇)之加重，該方法利用包含至少一VIb族金屬及至少一VIII族非貴金屬而沉積於多孔載體上之觸媒，且其中：

- 選自VIb族之元素的氧化物以重量計之量係在4重量%至20重量%之範圍內；
- 該VIII族元素之氧化物以重量計之量係低於15重量%；
- 該觸媒之金屬成分的的硫化度至少係60%；

- 該 VIII 族非貴金屬與該 VIb 族金屬的莫耳比係在 0.6 至 3 mol/mol 之間；
- 每單位表面積觸媒之該 VIb 族元素的密度係嚴格低於每平方米觸媒為 10^{-3} 克該 VIb 族元素的氧化物。

該方法係由使由待處理之汽油及氫氣組成之混合物經過觸媒的上方所組成。

就使二烯烴氫化所需的化學計量而言(每莫耳二烯烴為 1 莫耳氫氣)，引入的氫氣通常會略微過量，至高達每莫耳為 5 莫耳。

在 80°C 至 220°C 範圍內溫度、0.5 至 5 MPa 範圍內壓力、及 1 h^{-1} 至 10 h^{-1} 範圍內的液體每小時空間速度(LHSV)下，使由汽油及氫氣組成之混合物與觸媒接觸，該液體每小時空間速度其係以每小時每公升觸媒之原料的公升數表示($1/1.\text{h}$)。

【實施方式】

本發明係關於一種用於處理汽油之方法，該汽油包含任何類型的化學家族，尤其係二烯烴、單烯烴、及呈硫醇及低硫化物形式的含硫化合物。本發明尤其可應用於轉化汽油之轉變，尤其係來自催化裂解、流體催化裂解(FCC)、成焦製程、減黏裂煉製程、或熱解製程之汽油。適用於本發明之原料的沸點係在 0°C 至 280°C 之間，更明確言之係在 30°C 至 250°C 之間。該等原料亦可包含含 3 或 4 個碳原子的烴類。

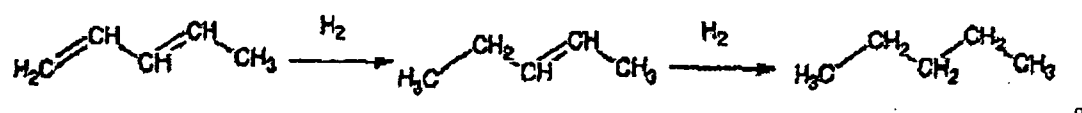
舉例而言，源自催化裂解單元(FCC)之汽油平均包含 0.5

至5重量%二烯烴、20至50重量%單烯烴、10 ppm至0.5重量%硫，且通常含有至少300 ppm硫醇。硫醇通常集中在汽油的輕餾分中，且更明確而言，係在沸點低於120℃之餾分中。

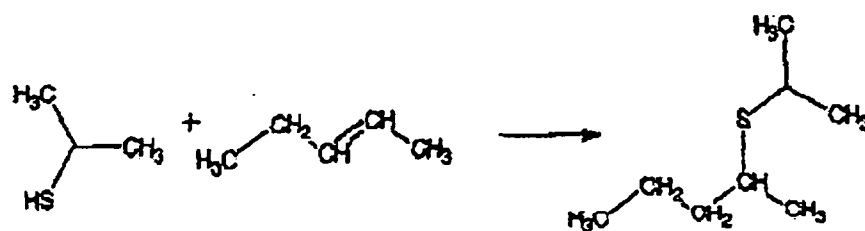
本發明方法中描述的汽油處理主要由以下組成：

- 使二烯烴選擇性氫化成單烯烴；
- 藉由與單烯烴反應將飽和的含硫之輕化合物(主要係硫醇)轉化為硫化物或較重的硫醇。

用於使二烯烴氫化成單烯烴之反應可舉例為如下之1,3-戊二烯的轉化反應，其係一種不安定化合物且可容易氫化成戊-2-烯。然而，應限制次級的單烯烴氫化反應，因為(如以下實例所示)其等將會形成正-戊烷：



待轉化之含硫化合物主要係硫醇及硫化物。硫醇轉化反應主要係由單烯烴與硫醇的硫醚化作用組成。此反應可藉由丙-2-硫醇加成至戊-2-烯的以形成丙基戊基硫化物說明於下文：



在氫氣的存在下，含硫化合物的轉變反應亦可經由中間形成的H₂S(其然後可加成至原料中存在的不飽和化合物

中)而發生。但是，此途徑在較佳的反應條件下係次要途徑。

除硫醇以外，可經轉變及加重的化合物係硫化物，且主要係二甲基硫化物、甲基乙基硫化物及二乙基硫化物、CS₂、COS、四氫噻吩及甲基四氫噻吩。

在某些情況下，可觀察到含氮低碳化合物的加重反應，主要係腈、吡咯及其衍生物。

本發明描述的方法係由使待處理之原料及氫氣流以混合物形式與沉積在多孔載體上的觸媒接觸所組成，該觸媒包含至少一種選自VIb族(新元素週期表符號：Handbook of Chemistry and Physics，第七十六版，1995-1996的第6族)之金屬及該分類法之至少一種選自VIII族(第8、9、10族)之金屬。

特定而言，已發現當觸媒具有以下特性時，其性能會有所改善：

呈氧化物形式之選自VIb族元素的氧化物之含量(以重量計)係在4至20重量%範圍內，較佳係在5至15重量%範圍內。該VIb族金屬較佳係選自鉬及鎢。該VIb族金屬更佳係鉬。

該觸媒亦包含一種來自VIII族的非貴金屬，其較佳係選自鎳、鈷及鐵。該VIII族非貴金屬更佳係由鎳組成。以氧化物形式表示的來自VIII族之非貴金屬的含量係低於15重量%，較佳係在1重量%至10重量%範圍內。

來自VIII族非貴金屬與來自VIb族金屬之間的莫耳比係

在 0.6 至 3 mol/mol 之範圍內，較佳在 1 至 2.5 mol/mol 之範圍內。

當 Ni/Mo 莫耳比超過 3 且鉬含量係高於 4 重量 % 時，溶解該等物種以製備含浸溶液將很困難。

每單位表面積觸媒之鉬的密度係嚴格低於每平方米觸媒為 10^{-3} 克 MoO_3 ，較佳係嚴格低於每平方米觸媒為 7×10^{-4} 克 MoO_3 。

較佳地，可使用總孔隙體積(藉由水銀測孔法測量)大於 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，較佳係大於 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 且小於 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之觸媒。該水銀測孔法係利用來自 Micrometrics 公司的 Autopore III 型號儀器，根據美國標準 ASTM D4284-92(潤濕角大於 140°) 進行測量。該觸媒的比表面積較佳係小於 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。較佳地，本發明觸媒不含鹼金屬，且亦不含鹼土金屬。

觸媒載體較佳係選自氧化鋁、鋁酸鎳、矽石、碳化矽、及此等氧化物之混合物的多孔金屬氧化物。較佳而言，所使用的載體之總孔隙體積(藉由水銀測孔法測量)係在 0.4 至 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之間，較佳係在 0.5 至 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之間。該載體的比表面積較佳係小於 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在一變體中，載體係由立方型 γ 氧化鋁或由 δ 氧化鋁所組成。

在本發明之一較佳實施例中，所使用的觸媒包含 1 至 15 重量 % 之呈 NiO 形式的鎳氧化物、大於 5 重量 % 之呈 MoO_3 形式的氧化鉬及 1 至 2.5 之間的鎳/鉬莫耳比，該等金屬係沉積於純氧化鋁載體上，且構成該觸媒之金屬的硫化度高於

80%。

本發明觸媒可藉由熟悉此項技術者已知的任何技術製備，尤其係藉由將 VIII 及 VIb 族元素含浸至選定的載體上。此含浸過程可藉由(例如)熟悉此項技術者已知的乾式含浸法進行，其中以可溶於選定溶劑(如去離子水)之鹽形式引入準確含量之所需元素，該溶劑可儘可能確實地填滿載體的孔隙。已用溶液填滿的載體較佳係經乾燥。較佳的載體係氧化鋁，其可由熟悉此項技術者已知的任何類型的前體及成形工具製得。

在將 VIII 及 VIb 族元素引入且視需要使觸媒成形之後，進行活化處理。此處理通常意欲將該等元素的分子前體轉變為氧化物相。在此情況下，其係一氧化處理，但亦可對觸媒進行簡單的乾燥。氧化處理(亦稱為煅燒)通常係在空氣或稀釋的氧氣中進行，且處理溫度通常係在 200°C 至 550°C 之範圍內，較佳係在 300°C 至 500°C 之範圍內。用於該觸媒製備製程中的選自 VIb 及 VIII 族的金屬之鹽的實例為：硝酸鈷、硝酸鎳、七鉬酸銨及偏鎢酸銨。亦可使用熟悉此項技術者所知曉的具有足夠溶解度且可在活化處理期間分解的其他任何鹽。

煅燒後，沉積於載體上的金屬係呈氧化物形式。在鎳及鉬的情況下，該等金屬主要係呈 MoO_3 及 NiO 形式。在與待處理之原料接觸之前，使該等觸媒進行硫化步驟。硫化作用較佳係在磺酸還原介質中(即在 H_2S 及氫氣的存在下)進行，以將金屬氧化物轉變成硫化物(例如 MoS_2 或 Ni_3S_2)。硫

化作用係藉由將包含 H_2S 及氫氣之氣流或在觸媒及氫氣存在下可分解成 H_2S 的含硫化合物注入至觸媒之上而進行。多硫化物(如二甲基二硫化物)係通常可用於使觸媒硫化的 H_2S 前體。調節溫度以使 H_2S 與金屬氧化物反應，形成金屬硫化物。此硫化作用可於 $200^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 之溫度範圍內，更佳 $300^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 之範圍內，在氫化脫硫反應器之原位或異位(反應器內部或外部)進行。

為具有活性，金屬必須實質上經硫化。當觸媒中存在的硫(S)與一元素之間的莫耳比係理論莫耳比的至少60%時，可將該元素視為實質上經硫化，該理論莫耳比相當於所考慮之元素的總硫化度：

$$(S/\text{元素})_{\text{觸媒}} \geq 0.6 \times (S/\text{元素})_{\text{理論值}}$$

其中：

$(S/\text{元素})_{\text{觸媒}}$ 係觸媒中存在的硫(S)與該元素之間的莫耳比；

$(S/\text{元素})_{\text{理論值}}$ 係硫與該元素間的莫耳比，其相當於該元素相對於硫化物的總硫化度。

此理論莫耳比隨著所考慮之元素而變化：

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

對於包含複數種金屬的觸媒而言，觸媒中存在的S與該組元素間的莫耳比亦必須至少等於理論莫耳比(其相當於

各種元素相對於硫化物的總硫化度)之60%，且係根據各種元素的相對莫耳分率按比例而進行計算。

舉例而言，對於包含鉬及鎳(莫耳分率分別為0.7及0.3)的觸媒而言，最小莫耳比(S/Mo+Ni)係藉由以下關係式得出：

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

該等金屬的硫化度將極佳高於80%。

對呈氧化物形式的金屬進行硫化作用，無需進行事先的金屬還原步驟。事實上，已知使還原的金屬硫化比使呈氧化物形式的金屬硫化更困難。

在本發明之選擇性氫化方法中，在與觸媒接觸之前，將待處理之原料與氫氣混合。注入的氫含量應使氫與待氫化的二烯烴間的莫耳比大於1(化學計量)且小於10，較佳係在1至5 mol/mol之間。氫過量值過高可能會導致單烯烴的高度氫化且結果會降低汽油的辛烷值。通常將所有原料注入至反應器進口中。但在某些情況下，將小部分或全部原料注入置於反應器中的兩個連續催化床之間可能會有利。如果反應器進口被原料中存在的聚合物、顆粒或膠質之沉積物堵塞，則此種實施方法尤其可使反應器繼續操作。

在80°C至220°C範圍內之溫度(較佳係在90°C至200°C之範圍內)及1 h⁻¹至10 h⁻¹範圍內之液體每小時空間速度(LHSV)下，使由汽油及氫氣組成之混合物與觸媒接觸，該液體每小時空間速度的單位係每小時每公升觸媒之原料公升數(1/l.h)。調整壓力以使反應混合物在反應器中主要呈

液體形式。壓力係在 0.5 MPa 至 5 MPa 之範圍內，較佳係在 1 至 4 MPa 之範圍內。

在上述條件下處理之汽油具有減少的二烯烴及硫醇含量。通常而言，所製得之汽油包含低於 1 重量% 二烯烴、較佳低於 0.5 重量% 二烯烴。沸點低於噻吩 (84°C) 之含硫之輕化合物的轉化率通常高於 50%。因此，可藉由蒸餾將輕餾分從汽油中分離出來，且可直接將此餾分輸送至汽油組分的總合中，而無需補加的處理。汽油中輕餾分的終點通常係低於 120°C，較佳係低於 100°C，且更佳係低於 80°C。

此新穎觸媒特別適用於專利申請案 EP-01077247 A1 中所描述之方法的情況下。

實例 1：製備觸媒 A 及 B (非根據本發明) 及觸媒 C、D 及 E (根據本發明)

觸媒 A、B、C、D 及 E 係藉由乾式含浸法製備。合成方法協定係由實施七鉬酸銨及硝酸鎳溶液之乾式含浸過程所組成，包含金屬前體之水溶液的體積係等於水相對於待含浸載體之質量的吸取體積 (可滲入孔隙的水之總體積)。調整溶液中前體的濃度，以使所需重量的金屬氧化物沉積於載體上。

接著，使固體在周圍溫度下熟化 12 小時，然後在 120°C 下乾燥 12 小時。最後，於 500°C 下在空氣流中 (1 l/g.h) 煅燒 2 小時。

所用的載體係孔隙體積為 0.7 ml/g 的氧化鋁。所製得之觸媒的特性如下表 1 所示。所製得之觸媒的活性相含量有

所不同。

表1：呈氧化物形式之觸媒A、B、C、D、E的特性

觸媒	A	B	C	D	E
重量%MoO ₃	11	12	9	5	7
重量%NiO	0.6	1.9	4.7	5.2	5.5
Ni/Mo莫耳比	0.1	0.3	1	2	1.5
MoO ₃ 密度 (10 ⁻⁴ g/m ² 觸媒)	4.5	5.0	3.8	1.9	2.9
載體之比表面積， m ² /g	280	280	280	280	280

觸媒C、D及E係根據本發明製得；相反，觸媒A及B的Ni/Mo莫耳比太小且因此係非根據本發明製得。

當Ni/Mo莫耳比大於3及鉬含量高於4重量%時，溶解該等物種以製備含浸溶液會很困難。

觸媒評價

藉由在一500 ml的高壓攪拌反應器中，對模型分子之混合物進行選擇性氫化測試來評價觸媒A、B、C、D及E的活性。於大氣壓力及400℃下，在處於由15體積%H₂S組成的H₂S/H₂混合物(使用量為1 l/g.h觸媒)下的硫化台中，使2至6克觸媒硫化2小時。此協定對於所有本發明觸媒均產生大於80%的硫化率。然後在不含空氣的條件下，將該硫化觸媒輸送至反應器中，且在1.5 MPa總壓力及160℃之溫度下，使其與250 ml模型原料接觸。在測試期間，藉由添加氫氣以保持恒定壓力。

用於活性測試之原料的組合物如下：1000 ppm重量比之

呈甲基-3-噻吩形式的硫、100 ppm重量比之呈丙-2-硫醇形式的硫、10重量%之呈己烯-1形式的烯烴、及正-庚烷。

測試中的時間點 $t=0$ 相當於觸媒與原料剛接觸時。將測試時間設定為45分鐘，且所得之液體流的氣相色層分析可就異戊二烯的氫化(形成甲基丁烯)、己烯-1的氫化(形成正-己烷)及低硫醇的加重(丙-2-硫醇的轉化)，評價不同觸媒的活性。

觸媒對於每種反應的活性係定義為每克觸媒對於每種反應所獲得之標準化速率常數。速率常數係藉由假設該反應為一級反應而計算：

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

其中：

$A(X)$ ：為觸媒對反應X的活性，以每克觸媒為 min^{-1} 表示；

k ：為所考慮之反應的速率常數(以 min^{-1} 表示)，其係根據以下公式計算：

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

其中：

45係測試的持續時間(以分鐘表示)；

$\text{conv}(X)$ 為化合物X的轉化率； X =異戊二烯或丙-2-硫醇或己烯-1；

m ：參加測試的觸媒質量；

X ：所考慮的反應：

X =異戊二烯：異戊二烯的氫化

X =己烯-1：己烯-1的氫化；

X=丙-2-硫醇：丙-2-硫醇的轉化。

觸媒對異戊二烯氫化的選擇度係等於該觸媒在使異戊二烯及己烯-1氫化時的活性之比：

$A(\text{異戊二烯})/A(\text{己烯-1})$ 。

對於不同觸媒的所得結果係如下表2所示。

表2：模型分子測試中觸媒的性能

觸媒	A	B	C	D	E
$A(\text{異戊二烯}) \times 10^3$	6.1	8.3	25.2	28.3	23
$A(\text{己烯-1}) \times 10^3$	0.23	0.26	0.25	0.26	0.23
$A(\text{異戊二烯})/A(\text{己烯-1})$	27	32	102	109	98

與觸媒A及B(非根據本發明)相比，觸媒C、D及E(根據本發明)對於異戊二烯的氫化具有很高活性，且並不使己-1-烯顯著氫化。

實例2：Mo表面密度的影響

在此實例中，觸媒G及H係利用實例1中描述之操作協定而製備。

表3：呈氧化物形式之觸媒G及H的特性

觸媒	G	H
重量%MoO ₃	12	8
重量%NiO	8	8
Ni/Mo莫耳比	1.3	1.9
MoO ₃ 密度(10^{-4} g/m ² 觸媒)	11.5	7.2
載體之比表面積，m ² /g	130	130

觸媒 G 及 H 係在實例 1 所述之模型分子測試中加以評價。

表 4：觸媒 G 及 H 在模型分子測試中的性能

觸媒	G	H
A(異戊二烯)*10 ³	6.9	13.6
A(己烯-1)*10 ³	0.14	0.13
A(異戊二烯)/A(己烯-1)	48	104

與根據本發明之觸媒 H 相比，非本發明之觸媒 G (d MoO₃>10⁻³ g/m²觸媒)所顯示的異戊二烯氫化活性不足。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於將多不飽和化合物選擇性氫化成單不飽和化合物之方法，此方法可聯合地進行藉由與汽油中包含的不飽和化合物反應而使飽和的含硫之輕化合物加重之方法，該方法利用包含沈積於載體上之至少一種選自 VIb 族之金屬及至少一種選自 VIII 族之非貴金屬之觸媒，且其中：

該選自 VIb 族的元素之氧化物的含量以重量計係在 4% 至 20% 範圍內；

該選自 VIII 族的元素之氧化物的含量以重量計係低於 15 重量%；

該觸媒之金屬成分的硫化度係至少 60%；

該選自 VIII 族之非貴金屬與該選自 VIb 族之金屬間的莫耳比係在 0.6 至 3 mol/mol 之間；

每單位表面積觸媒之該選自 VIb 族的元素的密度係嚴格低於每平方米觸媒為 10^{-3} 克該 VIb 族的元素之氧化物。

2. 如請求項 1 之方法，其中該觸媒包含選自鉬及鎢的選自 VIb 族之金屬。
3. 如請求項 2 之方法，其中該選自 VIb 族之金屬係鉬。
4. 如請求項 1 之方法，其中該觸媒包含選自鎳、鈷及鐵的選自 VIII 族之非貴金屬。
5. 如請求項 4 之方法，其中該選自 VIII 族之非貴金屬係鎳。
6. 如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該觸媒包含 1 至 10 重量%範圍內的選自 VIII 族的元素之氧化物的重量含

量。

7. 如請求項1之方法，其中該觸媒之金屬成分的硫化度係大於80%。
8. 如請求項1之方法，其中該選自VIII族之非貴金屬與該選自VIb族之金屬間的莫耳比係在1至2 mol/mol之間。
9. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該觸媒的總孔隙體積係大於0.3 cm³/g。
10. 如請求項9之方法，其中該觸媒之總孔隙體積係在0.4 cm³/g至1.4 cm³/g之間。
11. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該觸媒之比表面積係小於300 m²/g。
12. 如請求項1之方法，其中該觸媒載體係選自氧化鋁、矽石、碳化矽及該等氧化物之混合物的多孔金屬氧化物。
13. 如請求項12之方法，其中該觸媒載體係由純氧化鋁組成。
14. 如請求項12或13之方法，其中該載體係由立方型 γ 氧化鋁或 δ 氧化鋁組成。
15. 如請求項14之方法，其中該觸媒載體之孔隙體積係在0.4至1.4 cm³/g之間。
16. 如請求項15之方法，其中該觸媒載體之孔隙體積係在0.5至1.3 cm³/g之間。
17. 如請求項1至5中任一項之方法，其中在80°C至220°C之範圍內的溫度、1 h⁻¹至10 h⁻¹之間的液體每小時空間速度及0.5至5 MPa範圍內的壓力下，使該原料與該觸媒接觸。