



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월21일

(11) 등록번호 10-1668481

(24) 등록일자 2016년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 45/06 (2006.01) *B01J 23/24* (2006.01)*B01J 23/74* (2006.01) *C10G 45/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0082957

(22) 출원일자 2009년09월03일

심사청구일자 2014년09월03일

(65) 공개번호 10-2010-0028502

(43) 공개일자 2010년03월12일

(30) 우선권주장

08/04. 842 2008년09월04일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문현

JP2007182567 A

KR1020070066984 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지 누벨르

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

몬틸레트 맥심

프랑스 69520 그리니 샤를 드골 뤼 0019

데버스 엘로디

프랑스 69007 리온 사또브리안 뤼 0014

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 특성 조성을 갖는 황화 촉매를 사용하는 선택적 수소화 방법

(57) 요 약

본 발명은 불포화 화합물과의 반응에 의해 포화 경질 황 함유 화합물의 더 중질 화합물로의 전환을 동시에 수행 할 수 있는 가솔린에 함유되어 있는 다중불포화 화합물의 모노불포화 화합물로의 선택적 수소화 방법으로서, 본 방법은 지지체 상에 침착된 황화 형태로 사용되는 1 이상의 VIII족 비광금속 및 1 이상의 VIb족 금속을 함유하는 촉매를 사용한다. 촉매는 특정 조성을 가지고, VIb족 금속과 VIII족 비광금속의 비가 최적화되어 있으며, 촉매 단위 표면적당 VIb족 원소의 밀도도 최적화되어 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

가솔린에 함유되어 있는 불포화 화합물과의 반응에 의해 포화 경질 황 함유 화합물의 더 중질 화합물로의 전환 (weighting)을 동시에 수행할 수 있는 다중불포화 화합물의 모노불포화 화합물로의 선택적 수소화 방법으로서, 상기 방법은 지지체 상에 침착되어 있는 1 이상의 VIII족 비귀금속 및 1 이상의 VIb족 금속을 함유하는 촉매를 사용하고,

- VIb족 원소의 산화물 함량이 4 중량% 내지 20 중량% 범위이고,
- VIII족 원소의 산화물 함량이 15 중량% 미만이고,
- 상기 촉매의 금속 성분의 황화도가 80% 초과이고,
- VIII족 비귀금속 및 VIb족 금속의 몰비가 1.0 내지 2.5 몰/몰 범위이고,
- 촉매의 단위 표면적당 VIb족 원소의 밀도가 촉매 m²당 VIb족 원소의 산화물 7×10^{-4} g 미만이고,

촉매 지지체가 순수 알루미나에 의해 구성되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 몰리브데늄 및 텅스텐으로부터 선택되는 VIb족 금속을 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, VIb족 금속이 몰리브데늄인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매가 니켈, 코발트 및 철로부터 선택되는 VIII족 비귀금속을 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, VIII족 비귀금속이 니켈인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매는 VIII족 원소의 산화물 함량이 1 중량% 내지 10 중량% 범위인 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, VIII족 비귀금속과 VIb족 금속의 몰비가 1 내지 2 몰/몰인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매의 총 공극 부피가 0.3 cm³/g 초과인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매의 총 공극 부피가 0.4 cm³/g 내지 1.4 cm³/g 범위인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매의 비표면적이 300 m²/g 미만인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 지지체가 입방형 감마 알루미나 또는 엘타 알루미나에 의해 구성되는 방법.

청구항 13

제1항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 지지체의 공극 부피가 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 촉매 지지체의 공극 부피가 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 범위인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, $80^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 범위의 시간당 액체 공간 속도 및 0.5 내지 5 MPa 범위의 압력에서 공급물을 촉매와 접촉시키는 것인 선택적 수소화 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명**발명의 상세한 설명****기술 분야**

[0001] 새로운 환경 규격을 충족하는 가솔린 제조는 가솔린중의 황 함량을 일반적으로 50 ppm 을 초과하지 않는 값, 바람직하게는 10 ppm 미만의 값으로 크게 감소시킬 것을 요구하고 있다.

[0002] 또한, 전환 가솔린, 특히 가솔린 풀(pool)의 30 내지 50%를 나타낼 수 있는 접촉 분해로부터의 전환 가솔린은 모노올레핀 및 황 함량이 높은 것으로 알려져 있다.

[0003] 이러한 이유로, 가솔린중에 존재하는 황의 거의 90%는 이하에서 FCC(유동상식 접촉 분해) 가솔린으로 치환하는, 접촉 분해 공정으로부터의 가솔린으로부터 기인할 수 있다. 그리하여, FCC 가솔린은 본 발명의 방법에 대하여 바람직한 공급물을 구성한다.

[0004] 보다 일반적으로, 본 발명의 방법은 특정 비율의 디올레핀을 포함하며, C_3 및 C_4 유분으로부터의 수개의 더 경질인 화합물을 포함할 수 있는 임의의 가솔린 유분에 적용 가능하다.

[0005] 분해 유닛으로부터의 가솔린은 일반적으로 모노올레핀 및 황이 농축되어 있으나, 접촉 분해로부터의 가솔린의 경우 1 내지 5 중량%의 함량으로 디올레핀이 농축되어 있다. 디올레핀은 용이하게 중합되는 불안정한 화합물이며, 임의의 가솔린의 처리, 예를 들면 가솔린중의 황의 함량과 관련한 요건을 충족시키고자 하는 수소화탈황화 처리를 사용하여 이를 가솔린을 처리하기 이전에 일반적으로 제거되어야 한다. 그러나, 수소화는 모노올레핀의 수소화를 제한하고 가솔린의 옥탄가 손실 및 수소의 소비를 제한하기 위하여 디올레핀에 선택적으로 적용되어야 한다. 또한, EP-01177247 A1에 기재된 바와 같이, 티오펜보다 비점이 더 낮은 황 함유 화합물인 포화 경질 황 함유 화합물, 예컨대 메탄티올, 에탄티올 또는 디메틸설피드를 탈황화 단계 이전에 더 중질의 화합물로 전환시키는 것이 이로운데, 이는 단순 증류에 의한 옥탄가 손실 없이 5개의 탄소 원자를 포함하는 모노올레핀으로 주로 이루어진 탈황화 가솔린 유분을 생성할 수 있기 때문이다.

[0006] 또한, 처리하고자 하는 공급물중에 존재하는 디엔 화합물은 불안정하며, 중합 반응에 의하여 껌을 형성하는 경향이 있다. 이러한 껌의 형성은 선택적 수소화 촉매의 점진적인 탈활성화 또는 반응기의 점진적인 폐색을 일으키게 된다. 공업적 적용예의 경우, 중합체의 형성을 제한하는 촉매, 즉 산도가 낮거나 또는 다공도가 최적화된 촉매를 사용하는 것이 중요하며, 이는 촉매의 최대 수명을 보장하기 위하여, 공급물의 탄화수소에 의한 껌 전구체 또는 중합체의 연속 추출을 촉진한다.

- [0007] 본 발명은 다중불포화 화합물, 특히 디올레핀의 공동(joint) 수소화 및, 경질 황 함유 화합물, 특히 머캅탄을 더 중질인 화합물로 전환시키는 것을 함께 실시할 수 있는 공정에서의 신규한 촉매의 사용에 관한 것이다.
- [0008] 본 발명의 이점은 머캅탄을 더 중질의 화합물로 전환시켜 이를 더 용이하게 분리하고, 후속 수소화탈황화 단계에서 이를 제거할 수 있도록 황의 제거를 촉진하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 이점은 고 옥탄가를 갖는 가솔린을 생성하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 제3의 이점은 촉매 배합을 조절하여 높은 탈디엔화 활성, 중합체 형성과 관련하여 촉매의 더 우수한 안정도, 디올레핀 수소화와 관련하여 우수한 선택율, 및 머캅탄과 기타의 경질 황 함유 화합물의 전환에서의 우수한 활성을 얻는 것이다.

배경기술

- [0011] 종래 문헌은 디올레핀을 모노올레핀으로 선택적으로 수소화시키거나 또는 이들을 더 중질인 화합물로 전환시켜 머캅탄을 전환시키거나 또는 이들 두 반응 유형을 1 또는 2 개의 단계로 실시할 수 있는 촉매 배합 또는 방법을 설명한다.
- [0012] 1 이상의 귀금속을 포함하는 촉매의 사용은 공지되어 있다. 따라서, 다수의 특허에서는 팔라듐을 포함하는 선택적 수소화를 위한 촉매를 제안하고 있다. 팔라듐은 이의 수소화 활성에 대하여 공지되어 있으며, 선택적 수소화 공정에서 널리 사용된다. 그러나, 팔라듐은 독, 특히 황의 존재에 대해 민감하다. 본 발명은 본 발명의 촉매가 팔라듐을 포함하지 않으며, 더욱 광범위하게는 귀금속을 포함하지 않는 점에서 이들 촉매와는 상이하다.
- [0013] 유럽 특허 출원 EP-06 85552 B1호에는 디올레핀의 수소화 방법 및 0.1 내지 1 중량%의 팔라듐을 포함하는 촉매를 기초로 하는 접촉 분해된 가솔린의 머캅탄 함량을 감소시키기 위한 방법이 제안되어 있다.
- [0014] 미국 특허 제US-A-6,469,223호에는 알루미나계 지지체상에서의 니켈 및 몰리브덴을 포함하는 촉매상에서의 디올레핀의 선택적 수소화 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법은 니켈 및 몰리브덴 금속을 산화물의 형태로 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 이를 금속이 금속 산화물이 아닌 금속 설피드 형태로 사용된다는 점에서 종래 기술과는 상이하다.
- [0015] 하기의 특허 및 특허 출원은 티오에테르화 반응에 의하여 머캅탄을 더 중질인 화합물로 전환시키고, 임의로 디올레핀을 선택적으로 수소화시키는 해결책을 제안하고 있다.
- [0016] US-A-5,807,477호에는 제1의 단계에서 산화물 형태의 VIII족 금속, 바람직하게는 니켈을 포함하는 촉매상에서 디올레핀에 첨가하고, 제2의 단계에서 수소의 존재하에 반응성 증류 컬럼에서 디올레핀을 선택적으로 수소화시켜 머캅탄을 설피드로 전환시킬 수 있는 방법을 제안하고 있다. 본 발명은 선택적 수소화 및, 황 함유 화합물을 더 중질인 화합물로 전환시키기 위한 단계를 황화된 형태로 사용되는 동일한 촉매상에서 동시에 실시할 수 있다는 점에서 상기 특허와는 상이하다.
- [0017] US-A-5,851,383호에는 경질 화합물 및 티오에테르를 별도로 회수할 수 있는 2 개의 분별화 구역을 포함하는 증류 장치를 특징으로 하는 C₃-C₅ 유분의 티오에테르화 및 선택적 수소화를 위한 방법이 기재되어 있다. 이 특허에 기재된 촉매는 금속을 포함하는 수지 또는 VIII족 금속계 촉매이다. 15 내지 35%의 니켈을 포함하는 촉매가 바람직하다. 본 발명의 촉매는 수소화 금속이 VIb족 금속이고, 니켈의 함량이 15 중량% 미만인 점에서 상기 특허에 기재된 촉매와는 상이하다.
- [0018] 특허 출원 US-2007/7173674는 알루미나 상에 지지된 VIII족 금속 및 1 이상의 VIb족을 포함하는 촉매를 사용하는 선택적인 수소화 방법을 제안한다. VIII족 금속과 VIb족 금속의 몰 비는 0.2 내지 0.5 몰/몰이다. 본 발명의 촉매는 VIII족 금속과 VIb족 금속의 몰 비가 0.6 내지 3 몰/몰이고, 촉매의 단위 표면적당 VIb족 원소의 밀도의 면에서 상기 특허에 기재된 촉매와는 상이하다.
- [0019]

발명의 내용

해결하고자하는 과제

- [0020] 이러한 문헌들에 기재된 해결책을 고려하여, 본 발명은 특정 조성을 갖는 촉매를 사용하여 다중불포화 화합물, 특히 디올레핀의 수소화 그리고, 경질 황 함유 화합물, 특히 머캅탄을 더 중질의 화합물로 전환시키는 것을 동

시에 실시할 수 있는 방법을 제안한다.

과제 해결수단

[0021] 본 발명은 포화 경질 황 함유 화합물, 특히 머캅탄을 더 중질의 화합물로의 전환을 동시에 수행할 수 있는 다중 불포화 화합물, 특히 디올레핀의 선택적 수소화 방법에 관한 것으로서, 이러한 방법은 지지체 상에 침착되어 있는 1 이상의 VIII족 비귀금속 및 1 이상의 VIb족 금속을 함유하는 촉매를 사용하고,

[0022] · VIb족 원소의 산화물 함량이 4 중량% 내지 20 중량% 범위이고,

[0023] · VIII족 원소의 산화물 함량이 15 중량% 미만이고,

[0024] · 상기 촉매의 금속 성분의 황화도가 60% 이상이고,

[0025] · VIII족 비귀금속과 VIb족 금속의 몰비가 0.6 내지 3 몰/몰이고,

[0026] · 촉매의 단위 표면적당 VIb족 원소의 밀도가 염격하게는 촉매 m²당 VIb족 원소의 산화물 10⁻³ g 미만이다.

[0027] 본 방법은 처리하고자 하는 가솔린 및 수소로 이루어진 혼합물을 촉매에 통과시키는 것으로 이루어진다.

[0028] 수소는 일반적으로 디올레핀을 수소화시키는데 필요한 화학량론(디올레핀 1 몰당 수소 1몰)에 대하여 약간 과량으로, 몰당 5 몰 이하로 투입된다.

[0029] 가솔린 및 수소로 이루어진 혼합물을 0.5 내지 5 MPa의 압력에서 80°C~220°C의 온도에서 1~10 h⁻¹의 시간당 액체 공간속도(LHSV)에서 촉매와 접촉시키며, 시간당 액체 공간 속도는 시간당 촉매 1 l 당 공급물 l (l / l · h)로 나타낸다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

본 발명의 상세한 설명

[0031] 본 발명은 임의의 유형의 화합물 군, 특히 디올레핀, 모노올레핀 및, 머캅탄 및 경질 설피드 형태인 황 함유 화합물을 포함하는 가솔린의 처리 방법에 관한 것이다. 본 발명은 전환 가솔린, 특히 접촉 분해, 유동상 접촉 분해(FCC), 코우킹 공정, 비스브레이킹 공정 또는 열분해 공정으로부터의 가솔린의 전환에서의 특정한 적용예이다. 본 발명에 적용할 수 있는 공급물은 비점이 0°C~280°C, 보다 정확하게는 30°C~250°C이다. 또한, 공급물은 3 또는 4개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소를 포함할 수 있다.

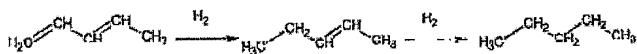
[0032] 예로서, 접촉 분해 유닛(FCC)으로부터의 가솔린은 평균 0.5 내지 5 중량%의 디올레핀, 20 내지 50 중량%의 모노올레핀, 및 일반적으로는 300 ppm 미만의 머캅탄을 비롯한 10 ppm 내지 0.5 중량%의 황을 포함한다. 머캅탄은 일반적으로 가솔린의 경질 유분중에, 보다 정확하게는 120°C 미만의 비점을 갖는 유분중에 농축되어 있다.

[0033] 본 발명의 방법에서 설명한 가솔린의 처리는 본래

[0034] · 디올레핀을 모노올레핀으로 선택적으로 수소화시키는 단계;

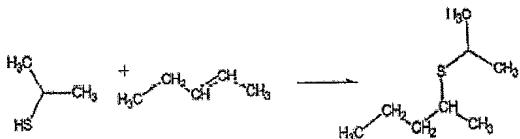
[0035] · 모노올레핀과의 반응에 의하여 경질 포화 황 함유 화합물, 주로 머캅탄을 설피드 또는 중질 머캅탄으로 전환시키는 단계로 이루어진다.

[0036] 디올레핀을 모노올레핀으로 수소화시키는 반응은 펜트-2-엔으로 용이하게 수소화될 수 있는 불안정한 화합물인 1,3-펜타디엔의 전환에 의한 것으로 하기에서 예시된다. 그러나, 하기의 예에서 나타낸 바와 같이 n-펜tan의 형성을 초래할수 있기 때문에 2차 모노올레핀 수소화 반응은 제한되어야만 한다.



[0037]

[0038] 전환시키고자 하는 황 함유 화합물은 주로 머캅탄 및 설피드이다. 주요한 머캅탄 전환 반응은 머캅탄에 의한 모노올레핀의 티오에테르화로 이루어진다. 이러한 반응은 프로판-2-티올을 펜트-2-엔에 부가하여 프로필펜틸설피드를 형성하는 것으로 하기 예시된다.



[0039]

[0040] 수소의 존재하에서 또한 황 함유 화합물 전환 반응은 H_2S 의 중간체 형성후, 이를 공급물중에 존재하는 불포화 화합물에 첨가하여 실시될 수 있다. 그러나, 이 경로는 바람직한 반응 조건하에서는 소수의 경로가 된다.

[0041]

머캅탄 이외에, 더 중질인 화합물로 전환될 수 있는 화합물은 설피드 및 주로 디메틸설피드, 메틸에틸설피드 및 디에틸설피드, CS_2 , COS , 티오펜 및 메틸티오펜 등이다.

[0042]

특정의 경우에서, 경질 질소 함유 화합물, 주로 니트릴, 피롤 및 이의 유도체를 더 중질인 화합물로 전환시키기 위한 반응을 관찰할 수 있다.

[0043]

본 발명에서 설명한 방법은 수소류와 혼합한 처리하고자 하는 공급물을, 다공성 지지체상에 침착된 1 이상의 VIb족 금속[신주기율표 표기법에서는 6족: *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th 판, 1995-1996] 및 1 이상의 VIII족 비귀금속[상기 주기율표에서는 8, 9 및 10족]을 포함하는 촉매와 접촉시키는 것으로 이루어진다.

[0044]

특히, 촉매가 하기와 같은 특성을 지닐 경우 촉매의 성능이 개선되는 것으로 입증되었다:

[0045]

VIIb족 원소의 산화물 함량은 엄격하게는 4 중량% 내지 20 중량%이며, 바람직하게는 5 중량% 내지 15 중량%이다. VIIb족 금속은 몰리브덴 및 텉스텐으로부터 선택되는 것이 바람직하다. VIIb족 금속은 몰리브덴인 것이 더욱 바람직하다.

[0046]

또한, 촉매는 VIII족 비귀금속, 바람직하게는 니켈, 코발트 및 철로부터 선택된 금속을 포함한다. VIII족 비귀금속은 니켈로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. VIII족 비귀금속의 함량은 산화물 형태를 기준으로 하여 15 중량% 미만, 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.

[0047]

VIII족 비귀금속 및 VIIb족 금속의 물비는 0.3 내지 6 몰/몰이며, 바람직하게는 1 내지 2.5 몰/몰이다.

[0048]

Ni/Mo 몰 비가 3를 넘고, 몰리브데늄 함량이 4 중량% 초과인 경우, 화합물 종을 용해시켜 합침 용액을 제조하는 것이 어렵다.

[0049]

촉매의 단위 표면적당 몰리브데늄의 밀도는 엄격하게는 촉매의 m^2/g 당 MoO_3 10^{-3} g 미만이고, 더 엄격하게는 촉매의 m^2/g 당 MoO_3 7×10^{-4} g 미만이다.

[0050]

수은 다공도 측정법에 의하여 측정한 총 공극 부피가, $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과, 바람직하게는 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 초과 그리고 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 미만인 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 수은 다공도 측정법은 마이크로메리티스로부터의 Autopore III 모델을 사용하여 140° 의 습윤각을 사용하여 ASTM D4284-92 표준을 사용하여 실시하였다. 촉매의 비표면적은 바람직하게는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이다. 본 발명의 촉매는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0051]

촉매 지지체는 알루미나, 니켈 알루미네이트, 실리카, 탄화규소 및 이를 산화물의 혼합물로부터 선택된 다공성 금속 산화물인 것이 바람직하다. 알루미나를 사용하는 것이 바람직하며, 순수한 알루미나를 사용하는 것이 더 바람직하다. 수은 다공도 측정법에 의하여 측정한 총 공극 부피가 0.4 내지 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 0.5 내지 $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 지지체를 사용하는 것이 바람직하다. 지지체의 비표면적은 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이 바람직하다.

[0052]

변형예에서는, 지지체는 입방체 감마 알루미나 또는 델타 알루미나로 이루어진다.

[0053]

본 발명의 바람직한 실시양태는 1 내지 15 중량%의 NiO 형태의 산화니켈 함량, 5 중량% 초과의 MoO_3 형태의 산화몰리브덴 함량, 1 내지 2.5의 니켈/몰리브덴 몰비를 함유하는 촉매를 사용하며, 상기 금속은 순수한 알루미나 지지체상에 침착되어 있고, 촉매를 구성하는 금속의 황화도는 80% 초과이다.

[0054]

본 발명의 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 기법을 사용하여, 특히 선택된 지지체상에 VIII족 및 VIIb족 원소를 함침시켜 제조될 수 있다. 상기 함침은 예를 들면, 탈이온수와 같은 선택된 용매중에서 가용성인 염의 형태로 소정량의 원소를 투입하여 지지체의 다공도를 가능한한 정확하게 충전시킬 수 있는 건식 함침과 같이 당업자에

게 공지된 기법을 사용하여 실시할 수 있다. 용액을 사용하여 충전된 지지체를 건조시키는 것이 바람직하다. 바람직한 지지체는 알루미나인데, 이는 당업자에게 공지된 임의의 유형의 전구체 및 성형 도구로부터 생성될 수 있다.

[0055] VIII족 및 VIb족 원소를 투입하고, 임의로 촉매를 성형한 후, 활성화 처리를 실시한다. 이러한 처리는 일반적으로 원소의 분자 전구체를 산화물 상으로 전환시키고자 하는 것이다. 이러한 경우에서, 이러한 처리는 산화성 처리가 되지만, 촉매의 단순 건조를 실시할 수도 있다. 하소로 지정되는 산화성 처리의 경우, 이는 일반적으로 희석된 산소중에서 또는 공기중에서 실시되며, 처리 온도는 일반적으로 $200^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 이다. 촉매 제조 공정에 사용될 수 있는 VIb족 및 VIII족 금속의 염의 예로는 질산코발트, 질산니켈, 헵타몰리브덴암모늄 및 메타킹스텐산암모늄이다. 또한, 용해도가 충분하여 활성화 처리중에 분해될 수 있는 당업자에게 공지된 임의의 기타의 염을 사용할 수 있다.

[0056] 하소 후, 지지체상에 침착된 금속은 산화물 형태이다. 니켈 및 몰리브덴의 경우, 금속은 주로 MoO_3 및 NiO 형태이다. 처리하고자 하는 공급물과 접촉시키기 이전에, 촉매는 황화 단계를 실시할 수 있다. 황화 단계는 황화원매질중에서, 즉 H_2S 및 수소의 존재하에서 실시하여 금속 산화물을 설피드, 예컨대 MoS_2 및 Ni_3S_2 로 전환시키는 것이 바람직하다. 황화 반응은 H_2S 및 수소를 함유하는 스트립 또는, H_2S 로 분해될 수 있는 황 함유 화합물을 촉매 및 수소의 존재하에서 촉매상에서 투입하여 실시된다. 폴리설피드, 예컨대 디메틸디설피드는 촉매를 황화시키는데 통상적으로 사용되는 H_2S 전구체이다. H_2S 가 금속 산화물과 반응하여 금속 설피드를 형성하도록 온도를 조절한다. 이러한 황화 반응은 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $300^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수소화탈황화 반응기에 대하여 현장내에서 또는 현장외에서(반응기의 외부에서 또는 내부에서) 실시될 수 있다.

[0057] 금속을 활성화시키기 위하여, 금속을 실질적으로 황화시켜야 한다. 촉매에 존재하는 황(S) 및 상기 원소 사이의 몰비가 하기와 같은 원소의 전체 황화 반응에 해당하는 몰비 이론치의 60% 이상인 경우 원소는 "실질적으로" 황화된 것으로 간주한다:

$$(\text{S}/\text{원소})_{\text{촉매}} \geq 0.6 \times (\text{S}/\text{원소})_{\text{이론치}}$$

[0059] 여기서, $(\text{S}/\text{원소})_{\text{촉매}}$ 는 촉매에 존재하는 황(S) 및 원소 사이의 몰비이며;

[0060] $(\text{S}/\text{원소})_{\text{이론치}}$ 는 설피드에 대한 원소의 전체 황화 반응에 해당하는 황과 원소 사이의 몰비이다.

[0061] 이러한 몰비 이론치는 하기에 의한 원소 함수로서 변화한다:

$$\cdot (\text{S}/\text{Fe})_{\text{이론치}} = 1$$

$$\cdot (\text{S}/\text{Co})_{\text{이론치}} = 8/9$$

$$\cdot (\text{S}/\text{Ni})_{\text{이론치}} = 2/3$$

$$\cdot (\text{S}/\text{Mo})_{\text{이론치}} = 2/1$$

$$\cdot (\text{S}/\text{W})_{\text{이론치}} = 2/1$$

[0067] 촉매가 복수개의 금속을 포함할 경우, 촉매에 존재하는 S 및 조합된 원소 사이의 몰비는 설피드에 대한 각각의 원소의 전체 황화 반응에 해당하는 몰비 이론치의 60% 이상이 되어야 하며, 이러한 계산은 각각의 원소의 상대적 몰 분율에 대한 비율에 따라 실시된다.

[0068] 예를 들면, 각각의 몰 분율이 0.7 및 0.3인 몰리브덴 및 니켈을 포함하는 촉매의 경우, 최소 몰비($\text{S}/\text{Mo} + \text{Ni}$)는 하기와 같은 관계에 의하여 제시된다.

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

[0070] 금속의 황화도는 80% 초과인 것이 매우 바람직하다.

[0071] 황화 반응은 사전 금속 환원 단계를 실시하지 않고 산화물 형태로 금속상에서 실시된다. 환원된 금속의 황화 반응은 산화물 형태의 금속의 황화보다 더 곤란한 것으로 공지되어 있다.

[0072] 본 발명의 선택적 수소화 방법에서, 처리하고자 하는 공급물은 촉매와 접촉시키기 이전에 수소와 혼합한다. 투

입하는 수소의 함량은 수소 및 수소화시키고자 하는 디올레핀 사이의 몰비가 1 초과(화학량론) 그리고 10 미만, 바람직하게는 1 내지 5 몰/몰이 되도록 한다. 수소 초과량이 너무 클 경우, 모노올레핀의 수소화가 지나치게 되며, 그 결과, 가솔린의 옥탄수가 감소된다. 전체 공급물은 일반적으로 반응기 유입구로 투입된다. 그러나, 특정의 경우, 반응기에 배치된 2개의 연속하는 촉매상 사이에 공급물을 전부 또는 일부 투입하는 것이 이로울 수 있다. 특히, 이러한 실시양태는 반응기로의 유입구가 공급물중에 존재하는 중합체, 입자 또는 껌의 침착물에 의해 폐색되는 경우 작동을 지속하도록 한다.

[0073] 가솔린 및 수소로 이루어진 혼합물은 80°C ~ 220°C, 바람직하게는 90°C ~ 200°C의 온도에서 1~10 h⁻¹의 시간당 액체 공간 속도에서 촉매와 접촉되고, 액체 공간 속도의 단위는 시간당 촉매 리터당 공급물 리터(l / l · h)이다. 반응 혼합물이 반응기에서 주로 액체 형태가 되도록 압력을 조절한다. 압력은 0.5 내지 5 MPa의 압력, 바람직하게는 1 내지 4 MPa이다.

[0074] 상기에서 언급한 조건하에서 처리한 가솔린은 디올레핀 및 며캅탄 함량이 감소된다. 일반적으로 생성된 가솔린은 1 중량% 미만의 디올레핀, 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 디올레핀을 포함한다. 티오펜의 비점(84°C)보다 낮은 비점을 갖는 경질 황 함유 화합물은 일반적으로 50% 초과만큼 전환된다. 그래서, 종류에 의하여 가솔린의 경질 유분을 분리하고, 이러한 유분을 보충의 처리 없이 가솔린 풀에 직접 이송시키는 것이 가능하다. 가솔린의 경질 유분은 일반적으로 종말점이 120°C 미만, 바람직하게는 100°C 미만, 더욱 바람직하게는 80°C 미만이다.

[0075] 이러한 신규한 촉매는 유럽 특허 EP-01077247 A1에 기재된 방법에 사용하기에 매우 적절하다.

실시예 1: 촉매 A 및 B(본 발명에 포함되지 않음), C, D 및 E(본 발명에 포함됨)의 제조

[0077] 촉매 A, B, C, D, 및 E는 건식 함침 방법을 사용하여 제조하였다. 합성 프로토콜은 웨타몰리브덴산암모늄 및 질산니켈의 용액의 건식 함침을 실시하는 것으로 이루어지며, 금속 전구체를 포함하는 수용액의 부피는 함침시키고자 하는 지지체의 질량에 해당하는 수분 포착(take-up) 부피(다공도에 투과될 수 있는 물의 총 부피)이다. 용액중의 전구체의 농도는 지지체상의 금속 산화물의 소정 중량을 침착시킬도록 조절하였다.

[0078] 그후, 고형물을 상온에서 12시간 동안 숙성시킨 후, 120°C에서 12 시간 동안 건조시킨다. 마지막으로, 고형물을 500°C에서 2 시간 동안 공기(1 l / g · h)중에서 하소 처리한다.

[0079] 사용한 지지체는 공극 부피가 0.7 ml/g인 알루미나였다. 제조된 촉매의 성질을 하기 표 1에 제시한다. 제조된 촉매는 이의 활성 상 함량이 상이하다.

표 1

산화물 형태의 촉매 A, B, C, D 및 E의 특성					
촉매	A	B	C	D	E
MoO ₃ (중량%)	11	12	9	5	7
NiO(중량%)	0.6	1.9	4.7	5.2	5.5
Ni/Mo 몰비	0.1	0.3	1	2	1.5
d MoO ₃ (10 ⁻⁴ g/촉매 m ²)	4.5	5.0	3.8	1.9	2.9
지지체의 비표면적(m ² /g)	280	280	280	280	280

[0081] 촉매 C, D 및 E는 본 발명에 포함되며, 대조적으로, 촉매 A 및 B는 Ni/Mo 몰비가 너무 적기 때문에 본 발명에 포함되지 않는다.

[0082] Ni/Mo 몰비가 3을 넘고, 몰리브데늄 함량이 4 중량% 초과이면, 화합물 종을 용해시켜 함침 용액을 제조하는 것이 곤란하다.

촉매의 평가

[0084] 촉매 A, B, C, D, E 및 F의 활성은 교반된 500 ml 오토클레이브 반응기내에서 실시한 모델 분자의 혼합물의 선택적 수소화에 대한 테스트를 사용하여 평가하였다. 2 내지 6 g의 촉매를 상압하에서 황화 유닛내에서 1 l / g · h의 촉매 및 2 시간 동안 400°C에서 15 부피%의 H₂S로 이루어진 H₂S/H₂의 혼합물중에서 황화시켰다. 이러한 프로토콜은 본 발명의 촉매 전체에 대하여 80% 초과의 황화도를 산출한다. 황화 처리된 촉매를 공기의 부존재 하에서 반응기로 옮긴 후, 1.5 MPa의 총 압력 및 160°C의 온도에서 250 ml의 모델 공급물과 접촉시켰다. 수소를 첨가

하여 테스트중에 압력을 일정하게 유지하였다.

[0085] 활성 테스트에 사용된 공급물은 n-헵탄중의 3-메틸 티오펜 형태의 황 1,000 중량 ppm, 프로판-2-티올 형태의 황 100 중량 ppm, 1-헥센 형태의 올레핀 10 중량%의 조성을 갖는다.

[0086] 테스트의 시간 t=0은 촉매와 공급물을 접촉시키려고 하는 때에 해당한다. 테스트 기간은 45 분에서 고정시켰으며, 얻은 액체 유출물의 기체 크로마토그래피 분석은 이소프렌의 수소화(n-헵타노이드), 1-헥센의 수소화(n-헥산의 형성) 및 프로판-2-티올의 더 중질인 화합물로의 전환(프로판-2-티올의 소실)에 대한 각종 촉매의 활성 평가를 실시하도록 한다.

[0087] 각각의 반응에 대한 촉매의 활성은 촉매 1 g에 대하여 정규화시킨 각각의 반응에 대하여 얻은 속도 상수에 대하여 정의된다. 속도 상수는 반응이 1차인 것으로 간주하여 계산한다:

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

[0088] 여기서, A(X)는 반응 X에 대한 촉매의 활성(촉매 1 g당 분⁻¹)이고,

[0089] k는 해당 반응에 대한 속도 상수(분⁻¹)이며, 이는 하기 수학식을 사용하여 계산한다:

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

[0090] 여기서 45는 테스트 기간(분)이며,

[0091] Conv(X)는 화합물 X의 전환율이고, X는 이소프렌 또는 프로판-2-티올 또는 1-헥센이며,

[0092] m은 테스트에 사용된 촉매(산화물 형태)의 질량이며,

[0093] X: 해당 반응

[0094] X = 이소프렌: 이소프렌의 수소화

[0095] X = 1-헥센: 1-헥센의 수소화

[0096] X = 프로판-2-티올: 프로판-2-티올의 전환

[0097] 이소프렌 수소화에 대한 촉매의 선택도는 이소프렌 및 1-헥센의 수소화에서의 촉매의 활성의 비에 해당한다: A(이소프렌)/A(1-헥센).

[0098] 다양한 촉매에 대하여 얻은 결과를 하기 표 2에 제시한다.

표 2

모델 문자 테스트에서의 촉매의 성능					
촉매	A	B	C	D	E
A(이소프렌)*10 ³	6.1	8.3	25.2	28.3	23
A(1-헥센)*10 ³	0.23	0.26	0.25	0.26	0.23
A(이소프렌)/A(1-헥센)	27	32	102	109	98

[0099] 본 발명에 따른 촉매 C, D 및 E는 본 발명에 포함되지 않는 촉매 A 및 B에 비해 1-헥센을 유의적으로 수소화시키지 않고 이소프렌을 실질적으로 수소화하기 위한 고 활성을 보유한다.

실시예 2: Mo의 표면 밀도의 영향

[0100] 본 실시예에서, 촉매 G 및 H는 실시예 1에서 설명한 작동 프로토콜을 사용하여 제조하였다.

표 3

산화물 형태의 촉매 G 및 H의 특성		
촉매	G	H
MoO ₃ (중량%)	12	8

NiO(중량%)	8	8
Ni/Mo 몰비	1.3	1.9
d MoO ₃ (10^{-4} g/촉매 m ²)	11.5	7.2
지지체의 비표면적(m ² /g)	130	130

[0106] 촉매 G 및 H를 실시예 1에 기재된 모델 분자 테스트로 평가하였다.

표 4

[0107]

모델 분자 테스트에서의 촉매의 성능		
촉매	G	H
A(\diamond 소프렌)*10 ³	6.9	13.6
A(1-헥센)*10 ³	0.14	0.13
A(\diamond 소프렌)/A(1-헥센)	48	104

[0108] 본 발명에 포함되지 않는 촉매 G(d MoO₃ > 10^{-3} g/촉매 m²)는 본 발명에 포함되는 촉매 H에 비해 열등한 이소프렌 수소화 활성을 보여주었다.