

(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2004-269871

(P2004-269871A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 1 O G 53/14

C 1 O G 53/14

Z A B

4 D O 5 6

B O 1 D 11/04

B O 1 D 11/04

C

4 G O 6 6

B O 1 J 20/02

B O 1 J 20/02

A

4 H O 2 9

C 1 O G 7/00

B O 1 J 20/02

B

C 1 O G 11/05

C 1 O G 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-42484 (P2004-42484)

(22) 出願日 平成16年2月19日 (2004.2.19)

(31) 優先権主張番号 特願2003-43225 (P2003-43225)

(32) 優先日 平成15年2月20日 (2003.2.20)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304003860

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(74) 代理人 100090941

弁理士 藤野 清也

(74) 代理人 100076244

弁理士 藤野 清規

(74) 代理人 100113837

弁理士 吉見 京子

(74) 代理人 100127421

弁理士 後藤 さなえ

(72) 発明者 石田 勝昭

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号

株式会社ジャパンエナジー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛ガソリン組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硫黄分を低減し、かつ、十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 接触分解油を分留して特定の蒸留性状の接触分解軽質留分を得る第1工程、該接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫軽質留分を得る第2工程、および該脱硫軽質留分と他のガソリン基材とを混合する第3工程を含む低硫黄、高オクタン価の無鉛ガソリン組成物の製造方法、及び、RON96.0以上、50容量%留出温度105℃以下、オレフィン分10容量%以上、および全硫黄分に占めるチオフェンの割合が硫黄分として50質量%以上である無鉛ガソリン組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接触分解油を分留して 5 容量 % 留出温度が 25 ～ 43℃、かつ 95 容量 % 留出温度が 55 ～ 100℃である接触分解軽質留分を得る第 1 工程、

第 1 工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫軽質留分を得る第 2 工程、および

第 2 工程で得られた脱硫軽質留分と他のガソリン基材とを混合する第 3 工程を含む、硫黄分が 1 質量 ppm 以下、かつリサーチオクタン価が 96.0 以上である無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 2】

10

第 3 工程において、10 ～ 45 容量 % の脱硫軽質留分と 90 ～ 55 容量 % の他のガソリン基材とを混合する請求項 1 記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 3】

第 2 工程において、銅、亜鉛、ニッケルおよび鉄から選ばれる少なくとも 1 種を含む多孔質脱硫剤と接触分解軽質留分とを接触させて脱硫処理する請求項 1 または 2 記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 4】

第 2 工程において、抽出溶媒を用いる抽出処理によって接触分解軽質留分を脱硫処理する請求項 1 または 2 記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 5】

20

接触分解軽質留分のチオフェン含有量が硫黄分として 2.5 質量 ppm 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 6】

第 1 工程の分留を行う前に、予め接触分解油に対し、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理を行う請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 7】

リサーチ法オクタン価が 96.0 以上、50 容量 % 留出温度が 105℃以下、オレフィン分が 10 容量 % 以上、および全硫黄分に占めるチオフェンの割合が硫黄分として 50 質量 % 以上であることを特徴とする無鉛ガソリン組成物。

【請求項 8】

30

さらに、全硫黄分が 1 質量 ppm 以下である請求項 7 記載の無鉛ガソリン組成物。

【請求項 9】

全オレフィン分に占める沸点範囲 25 ～ 100℃のオレフィン分が 90 容量 % 以上である請求項 7 または 8 記載の無鉛ガソリン組成物。

【請求項 10】

ベンゼン含有量が 0.3 容量 % 以下である請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の無鉛ガソリン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、環境への影響を低減した無鉛ガソリン組成物とその製造方法に関する。特に、硫黄分を低減するとともに高いオクタン価を確保することで、環境への影響を低減しつつ十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車の高性能化に伴って、高い運転性能をもつ高性能ガソリンの需要が増加している。一方、自動車燃料やその燃焼排ガスによる環境汚染が社会問題になってきている。したがって、高い運転性能を維持するとともに、環境負荷の少ない自動車燃料が望まれている。特に、排ガス浄化と燃費改善の観点から、硫黄分の一層の低減が切望されている。

50

【0003】

J I S K 2202には、リサーチ法オクタン価（RON）が96.0以上の1号自動車ガソリンと89.0以上の2号自動車ガソリンが規定されており、前者は高性能なプレミアムガソリンとして、後者はレギュラーガソリンとして市販されている。従来、プレミアムガソリンは、接触改質ガソリン基材、メチルートープチルエーテル（MTBE）のような100以上のRONをもつ基材、アルキレートガソリン基材、接触分解ガソリン基材のような93以上のRONをもつ基材を中心に、各種の基材を配合して製造されている。

【0004】

重質な石油留分を接触分解することによって製造される接触分解ガソリン基材は、他のプレミアムガソリン基材に比べ、経済的に製造できるという利点がある一方、硫黄分を多く含んでいる。その結果、上述のようにして製造されるプレミアムガソリン中の硫黄分の大部分は、接触分解ガソリン基材に由来している。 10

【0005】

接触分解ガソリン基材の硫黄分の低減は、高圧水素と触媒の共存下で水素化精製するという公知技術で容易に可能である。しかし、その場合は、接触分解ガソリン基材中に多く含まれ、高いRONをもつオレフィン分が水素化されて基材のRONが低下してしまうため、それを配合したガソリンでは十分な運転性能が得られないという問題点があった。硫黄分が1質量ppm以下と低く、かつ、十分な実用性能を確保した環境対応ガソリン、およびその製造方法は未だ確立されていない。 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下で、硫黄分を低減し、かつ、十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、接触分解ガソリン基材のうち特定の留分のみを用い、その留分の脱硫処理を行った基材を用いることにより、高いRONを維持しながら、硫黄分を低減し、十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法に想到した。 30

【0008】

すなわち、本発明による硫黄分が1質量ppm以下、かつリサーチオクタン価が96.0以上である無鉛ガソリン組成物の製造方法は、（1）接触分解油を分留して5容量%留出温度が25～43℃、かつ95容量%留出温度が55～100℃である接触分解軽質留分を得る第1工程、（2）第1工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫軽質留分を得る第2工程、および（3）第2工程で得られた脱硫軽質留分と他のガソリン基材、好ましくは硫黄分0.5ppm以下の他のガソリン基材とを混合する第3工程を含む。

【0009】

第3工程において、10～45容量%の脱硫軽質留分と90～55容量%の他のガソリン基材とを混合することが好ましい。また、第2工程において、銅、亜鉛、ニッケルおよび鉄から選ばれる少なくとも1種を含む多孔質脱硫剤と接触分解軽質留分とを接触させて脱硫処理することが好ましく、あるいは、抽出溶媒を用いる抽出処理によって接触分解軽質留分を脱硫処理することが好ましい。さらに、第1工程で得られる接触分解軽質留分のチオフェン含有量が硫黄分として2.5質量ppm以下であることが好ましく、また、第1工程の分留を行う前に、予め接触分解油に対し、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理をしておくことが好ましい。 40

【0010】

また、本発明による無鉛ガソリン組成物は、リサーチ法オクタン価が96.0以上、50容量%留出温度が105℃以下、オレフィン分が10容量%以上、および全硫黄分に占 50

めるチオフェンの割合が硫黄分として50質量%以上である。

【0011】

本発明の無鉛ガソリン組成物は、全硫黄分が1質量ppm以下、全オレフィン分に占める沸点範囲35～80℃のオレフィン分が90容量%以上であることが好ましい。さらには、ベンゼン含有量が0.3容量%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、特に、高オクタン価のオレフィン分をそのまま残しながら脱硫処理した接触分解油の脱硫軽質留分を用いる無鉛ガソリン組成物の製造方法であるから、極めて硫黄分が低く、十分な運転特性を有する無鉛ガソリン組成物を得ることができる。したがって、本発明によれば、特に全硫黄分に占めるチオフェンの割合が多く、極めて硫黄分が低い無鉛ガソリン組成物であるから、十分な運転特性を有しながら環境にやさしい無鉛ガソリン組成物が提供される。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

〔第1工程〕

本発明の無鉛ガソリン組成物の製造方法における第1工程では、接触分解油を分留して5容量%留出温度が25.0～43.0℃、好ましくは35.0～43.0℃、かつ95容量%留出温度が55.0～100.0℃、好ましくは55.0～80.0℃である接触分解軽質留分を得る。5容量%留出温度が25.0℃未満であると、無鉛ガソリン組成物の蒸気圧が高くなる。一方、95容量%留出温度が特に100.0℃を超えると、脱硫軽質留分の硫黄分が高くなったり、該ガソリン基材のRONが低下したりして所望の無鉛ガソリン組成物の調製が困難になる。5容量%留出温度が43.0℃を超えたり、95容量%留出温度が55.0℃未満であると、無鉛ガソリン組成物の蒸留性状の調整が困難になったり、第1工程で得られる接触分解軽質留分の得率が低下し無鉛ガソリン組成物のコストが高くなったりする。 20

【0014】

第1工程で得られる接触分解軽質留分のチオフェンの含有量は、硫黄分として0.1～2.5質量ppmであることが好ましい。0.1～2.0質量ppm、さらには0.1～1.0質量ppmであるとなお一層好ましい。チオフェンは、第2工程での脱硫処理で得られる脱硫軽質留分中に最も残留しやすい硫黄化合物の1つであるため、第1工程で得られる接触分解軽質留分が、硫黄分として2.5質量ppmを超えるチオフェンを含んでいると、第2工程の脱硫処理でその硫黄分が除去されず、次の第3工程において他のガソリン基材と混合するフレキシビリティが狭くなり好ましくない。また、第1工程で得られる接触分解軽質留分が、硫黄分として0.1質量ppm未満のチオフェンしか含まないようにすることは、該接触分解軽質留分の得率を低下させるので、好ましくない。 30

【0015】

第1工程で得られる接触分解軽質留分に含まれる2-メチルチオフェンと3-メチルチオフェンが、硫黄分として合計0.5質量ppm以下であることが好ましい。2-メチルチオフェンと3-メチルチオフェンも、チオフェン同様、第2工程での脱硫処理で得られる脱硫軽質留分中に最も残留しやすい硫黄化合物である。したがって、第1工程において、2-メチルチオフェンと3-メチルチオフェンを低減しておくことが好ましく、硫黄分として合計0.1質量ppm以下にすると一層好ましい。このためには、分留時の95%留出温度を75.0℃以下、特に70.0℃以下とすることが好ましい。 40

【0016】

〔接触分解油〕

第1工程で用いる接触分解油を製造するプロセスは、接触分解装置、原料油、運転条件を特に限定するものでなく、公知の任意の製造工程を採用できる。接触分解装置は、無定形シリカアルミナ、ゼオライトなどの触媒を使用して、軽油から減圧軽油までの石油留分の他、重油間接脱硫装置から得られる間脱軽油、重油直接脱硫装置から得られる直脱重油 50

、常圧残さ油などを接触分解して主に高オクタン価ガソリン基材を得る装置である。接触分解プロセスとして、例えば、石油学会編「新石油精製プロセス」に記載されるUOP接触分解法、フレキシクラッキング法、ウルトラ・オルソフロー法、テキサコ流動接触分解法などの流動接触分解法、RCC法、HOC法などの残油流動接触分解法などが挙げられる。

【0017】

接触分解軽質留分中のチオフェンを低減するためには、接触分解装置の原料油として軽油から減圧軽油までの上記石油留分、特にその硫黄分が2,000ppm以下のものを用いることが好ましく、さらには1,000ppm以下、特に500ppm以下に水素化精製などにより低減した留分を用いることが好ましい。

10

【0018】

〔硫黄化合物の分子量を大きくする前処理〕

第1工程に供する接触分解油について、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理を行って第1工程に供することが好ましい。チオール類などの硫黄化合物の分子量を選択的に大きくすることにより、その含硫黄化合物の沸点が高くなるため、第1工程において、含硫黄化合物を重質留分中に偏在させて除去することができ、第1工程で得られる接触分解軽質留分の硫黄分を低減することができる。具体的には、後述の方法により、接触分解軽質留分のチオールおよびチオール類の含有量を硫黄分として合計0.1質量ppm以下にすると一層好ましい。

【0019】

20

従来から石油精製においては、チオール類を処理して製品を無臭化するためのスイートニングが行われるが、酸化法や酸化抽出法によって、チオール類をジスルフィド類に転化する公知の方法は、本発明において硫黄化合物の分子量を大きくする方法として適用できる。具体的には、公知の文献（産業図書株式会社、石油精製技術便覧第3版、1981）に開示されているマーロックス法、ドクター法などが好ましく用いられる。

【0020】

また、本発明において硫黄化合物の分子量を大きくする方法として、ナフサ留分に含まれる硫黄化合物とオレフィン類とを反応させる方法も好適に用いられる。具体的には、公開特許公報（特開2001-55584）に開示されているチオール類とオレフィン類とを反応させる方法や公知の文献（“Production of Low Sulfur Gasoline and Diesel Fuels: Tier 2 and Beyond”, Petroleum Refining Technology Seminar August 2001, 11-18）に開示されているチオール類やチオフェン類をオレフィン類と反応させる方法が挙げられる。

【0021】

〔第2工程〕

本発明の無鉛ガソリン組成物の製造方法における第2工程では、第1工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して、第3工程に供する脱硫軽質留分を得る。第2工程で得られる脱硫軽質留分の硫黄分が、3質量ppm以下に脱硫することが好ましく、2質量ppm以下、さらには1質量ppm以下にするとなお一層好ましい。また、脱硫軽質留分のオレフィン分は20～50容量%、特に25～45容量%であることが好ましい。

40

【0022】

第2工程における脱硫処理の方法は、特に限定されないが、硫黄化合物の吸着または収着機能をもった脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させる方法や抽出によって接触分解軽質留分から硫黄化合物を選択的に除去する方法が好ましい方法として挙げられる。脱硫触媒と水素の存在下で、接触分解軽質留分を水素化脱硫処理する方法も挙げられるが、高圧の水素の存在下では、オレフィンが水素化されやすく、得られるガソリン基材のRONが低下しやすい。そのため、脱硫処理は、水素が実質的に存在しない状態、または水素分圧1MPa未満で行うことが好ましい。

【0023】

吸着または収着機能をもった脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させる方法を用いる場合

50

の脱硫剤としては、硫黄化合物に対する吸着または収着機能を有するものであれば特に限定はない。例えば、銅、亜鉛、ニッケルおよび鉄から選ばれる少なくとも1種の金属成分を含む多孔質脱硫剤が好ましく用いられる。好ましい脱硫剤は、銅などの前記金属成分を0.5～85重量%、特に1～80重量%含有する。脱硫剤の製造方法は特に限定されないが、アルミナのような多孔質担体に銅などの金属成分を含浸、担持して、焼成する製造方法や共沈法によって銅などの金属成分とアルミニウムなどの成分とを沈殿させて成形、焼成等の工程を経る製造方法が、好ましい方法として挙げられる。また、成形、焼成された脱硫剤にさらに金属成分を含浸、担持して、焼成してもよい。脱硫剤は、焼成されたものをそのまま用いてもよいし、水素雰囲気下で還元処理して用いてもよい。脱硫剤の比表面積は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらには $200\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。脱硫剤の組成や製造方法は特に限定されないが、具体的には特許第3324746号、特許第3230864号、および特開平11-61154に開示されているような脱硫剤が好ましいものとして挙げられる。

【0024】

脱硫処理は、バッチ式で行っても、流通式で行っても構わないが、脱硫剤を充填した固定床脱硫塔に接触分解軽質留分を流通させて行うことが、脱硫剤と得られる脱硫軽質留分の分離が簡便にできるので好ましい。脱硫処理する温度は、 $15\sim400^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶことができ、好ましくは $80\sim380^\circ\text{C}$ である。脱硫剤と接触させただけでは脱硫されにくいチオフェン類の脱硫を促進するために、水素を共存させて脱硫処理を行ってもよい。ただし、オレフィンが水素化され、得られるガソリン基材のRONが低下することを避けるため、水素分圧は1MPa未満とすることが好ましく、さらには0.6MPa未満とすることが好ましい。固定床流通式で脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させて脱硫処理を行う場合、LHSVは、 $0.01\sim10000\text{ h}^{-1}$ の範囲から選ぶことが好ましい。

【0025】

抽出によって接触分解軽質留分から硫黄化合物を選択的に除去する方法としては、特表2003-531922及び21st JPI Petroleum Refining Conference “Recent Progress in Petroleum Process Technology”、159 (2002)などに提案されている公知の溶剤抽出プロセスや溶剤抽出プロセスとして代表的なUOP社のSulfur-X（登録商標）プロセス等を用いることができる。これらのプロセスに用いる溶剤の例としては、スルフォラン、3-メチルスルフォラン、2、4-ジメチルスルフォラン、3-エチルスルフォラン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ホルミルモルホリン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等があげられる。これら、溶剤は扱いやすくするために水と混合して用いても良い。特にチオフェン類硫黄化合物の抽出が可能な溶剤については、チオフェン環と類似の分子構造をもつベンゼンも同時に抽出可能であることから、抽出して得られる接触分解軽質留分は低ベンゼン量の留分となる。したがって、溶剤抽出によって硫黄化合物量を低減した接触分解軽質留分を配合した無鉛ガソリン組成物は、従来と比べてベンゼン含有量をも低減することができる。

【0026】

〔第3工程に用いられる他のガソリン基材〕

第3工程で混合される他のガソリン基材としては、接触改質ガソリン基材、アルキレートガソリン基材、直留ナフサを脱硫処理した基材、およびMTBE、エチル-tert-ブチルエーテル（ETBE）、tert-アミルエチルエーテル（TAE）、エタノール、メタノール等の含酸素ガソリン基材等、公知のガソリン基材を用いることができる。第3工程で混合される他のガソリン基材の硫黄分は、第2工程から得られるガソリン基材と混合して得られる無鉛ガソリン組成物の硫黄分が1質量ppm以下になるならば、特に限定するものではない。好ましくは、硫黄分が0.5質量ppm以下であり、さらには0.1質量ppm以下である。他のガソリン基材の硫黄分が0.5質量ppmを超えると、第2工程から得られるガソリン基材の配合量が制約され、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0027】

好ましい配合量として、例えば、脱硫軽質留分は10～45容量%、特には25～40容量%、接触改質ガソリン基材は25～50容量%、特には30～45容量%、アルキレートガソリン基材は10～40容量%、特には15～30容量%配合するとよい。

【0028】

〔無鉛ガソリン組成物〕

本発明の無鉛ガソリン組成物は、リサーチ法オクタン価が96.0以上、好ましくは98～102、50容量%留出温度が105℃以下、好ましくは80～100℃、オレフィン分が10容量%以上、好ましくは10～20容量%、および全硫黄分に占めるチオフェンの割合が硫黄分として65～100質量%である。

さらに、全硫黄分が1質量ppm以下であることが好ましく、また、オレフィン分の全体に占める沸点範囲25～100℃のオレフィン分の割合が90容量%以上であることが好ましい。オレフィン分の全体に占める沸点範囲25～100℃、特には、35～80℃のオレフィン分の割合が90容量%未満だと、高いオクタン価をもつ軽質オレフィンの割合が減少し、満足な性能が得られなくなる。無鉛ガソリン組成物中のチオフェンを硫黄分として0.1～1.0質量ppm含むことが好ましい。チオフェンは、該基材中に最も残留しやすい硫黄化合物の1つであるため、チオフェンを硫黄分0.1質量ppm未満とすることは本発明の無鉛ガソリン組成物のコストが高くなり好ましくない。

【0029】

〔他の成分〕

さらに、本発明のガソリン組成物には、当業界で公知の燃料油添加剤の1種又は2種以上を必要に応じて配合することができる。これらの配合量は適宜選べるが、通常は添加剤の合計配合量を0.1重量%以下に維持することが好ましい。

本発明のガソリンで使用可能な燃料油添加剤を例示すれば、フェノール系、アミン系などの酸化防止剤、シッフ型化合物、チオアミド型化合物などの金属不活性化剤、有機リン系化合物などの表面着火防止剤、コハク酸イミド、ポリアルキルアミン、ポリエーテルアミンなどの清浄分散剤、多価アルコール又はそのエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステルなどの助燃剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤、アゾ染料などの着色剤を挙げることができる。

【実施例】

【0030】

本発明を以下の実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0031】

脱硫軽質留分の調製1

中東系原油の減圧軽油留分を水素化精製処理したものを主たる原料油とする流動床接触分解で得られた接触分解油A1を、酸化抽出処理（スイートニング）して接触分解油B1を得た。接触分解油B1を分留し、軽質分と重質分を除去して、接触分解軽質留分C1を得た。接触分解油A1、接触分解油B1、および接触分解軽質留分C1の性状は、表1のとおりであった。

【0032】

密度はJIS K 2249、蒸気圧はJIS K 2258、蒸留性状はJIS K 2254に準拠して測定した。硫黄分は、JIS K 2541の微量電量滴定式酸化法によって測定した。硫黄化合物の含有量（硫黄換算）は、化学発光によって硫黄化合物を選択的に検出、定量するANTEK製硫黄化学発光検出器を備えた島津製作所製ガスクロマトグラフ装置を用いて、ガスクロマトグラフ法で測定した。炭化水素成分組成、ベンゼン含有量およびRONは、ヒューレッドパッカー社製PIONA装置を用いて、ガスクロマトグラフ法で測定した。

【0033】

【表 1】

	接触分解油 A1	接触分解油 B1	接触分解 軽質留分 C1
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7284	0.7282	0.6571
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	74.0	72.0	97.0
炭化水素成分組成 [容量%]			
飽和分	57.2	57.2	65.5
オレフィン分	25.0	24.9	33.7
芳香族分	17.8	17.9	0.8
ベンゼン含有量[容量%]	0.7	0.7	0.7
RON	91.8	91.8	93.7
硫黄分 [質量ppm]	28	28	5.6
硫黄化合物の含有量 [硫黄換算 質量ppm]			
チオフェン	1.4	1.4	1.2
2-メチルチオフェン	1.0	1.0	0.0
3-メチルチオフェン	1.5	1.5	0.0
C2置換以上チオフェン	3.8	3.8	0.0
C1-チオール	0.5	0.0	0.0
C2-チオール	2.9	0.0	1.7
C3-チオール	1.6	0.0	2.3
C4-チオール	0.5	0.0	0.1
C5以上-チオール	6.1	0.5	0.0
ジスルフィド類	1.0	12.1	0.0
蒸留性状 [℃]			
初留点	30.0	32.5	31.5
5容量%留出	41.5	42.0	37.0
10容量%留出温度	47.5	47.0	38.0
50容量%留出温度	91.5	92.5	45.0
90容量%留出温度	169.5	172.0	62.0
95容量%留出温度	183.0	187.0	66.0
終点	198.0	200.5	93.5

【0034】

この接触分解軽質留分C1 30 mLを、酸化銅-アルミナ系脱硫剤（銅を金属原子として7.6質量%含有）10 gと、室温で、24時間、フラスコ中で攪拌混合した。脱硫剤を濾別して脱硫軽質留分D1を得た。

接触分解油A1に含まれていた軽質チオール類は、酸化抽出処理によって、より高分子量のジスルフィド類に転化していた。接触分解軽質留分C1は、5.6質量ppmの硫黄分を含んでいたが、脱硫剤で処理することにより、硫黄分0.8質量ppmの脱硫軽質留分D1が得られた。得られた脱硫軽質留分D1は、チオフェンを0.8質量ppm含んでいたが、2-メチルチオフェンおよび3-メチルチオフェンは含まれていなかった。

【0035】

脱硫軽質留分の調製2

別のロットの中東系原油の減圧軽油留分を用いた以外は、前記脱硫軽質留分の調製1と同様に処理して、接触分解軽質留分C1とは性状の異なる接触分解軽質留分C2を得た。この接触分解軽質留分C2 200mLを、酸化銅－アルミナ系脱硫剤（銅を金属原子として7.6質量%含有）15gと、室温で、2時間、フラスコ中で攪拌混合処理した。脱硫剤を濾別して脱硫軽質留分D2を得た。接触分解軽質留分C2と脱硫軽質留分D2の性状は、表2のとおりであった。

接触分解軽質留分C2は、6.4質量ppmの硫黄分を含んでいたが、脱硫剤で処理することにより、硫黄分1.6質量ppmの脱硫軽質留分D2が得られた。得られた脱硫軽質留分D1は、チオフェンを1.6質量ppm含んでいたが、2-メチルチオフェンおよび3-メチルチオフェンは含まれていなかった。

10

【0036】

【表 2】

	接触分解 軽質留分 C2	脱硫 軽質留分 D2
密度(15℃) [g/cm ³]	0.6571	0.6572
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	99.5	96.0
炭化水素成分組成 [容量%]		
飽和分	63.8	64.2
オレフィン分	35.3	35.1
芳香族分	0.9	0.7
ベンゼン含有量[容量%]	0.8	0.7
RON	93.7	93.7
硫黄分 [質量ppm]	6.4	1.6
硫黄化合物の含有量 [硫黄換算 質量ppm]		
チオフェン	1.6	1.6
1-メチルチオフェン	0.0	0.0
2-メチルチオフェン	0.0	0.0
C2置換以上チオフェン	0.0	0.0
C1-チオール	0.0	0.0
C2-チオール	1.6	0.0
C3-チオール	2.6	0.0
C4-チオール	0.0	0.0
C5以上-チオール	0.0	0.0
ジスルフィド類	0.0	0.0
蒸留性状 [℃]		
初留点	27.5	31.0
5容量%留出	37.0	38.0
10容量%留出温度	38.5	39.0
50容量%留出温度	45.0	45.0
90容量%留出温度	61.5	62.0
95容量%留出温度	65.0	66.0
終点	86.5	86.5

10

20

30

40

【0037】

脱硫軽質留分の調製 3

さらに、別のロットの中東系原油の減圧軽油留分の水素化精製処理したものを用い、前記脱硫軽質留分の調製 1 と同様に流動床接触分解で処理して接触分解油 A 3 を得、次いで酸化抽出処理（スイートニング）して接触分解油 B 3 を得、さらに分留し、接触分解軽質留分 C 3 を得た。この接触分解軽質留分 C 3 150 mL を、水を 5 重量%含有するスルフォラン 600 mL と、室温で、1 時間、フラスコ中で攪拌混合し抽出処理を行った。ラフィネート（スルフォランに抽出されなかったもの）100 mL を水 100 mL で洗浄し、脱硫軽質留分 D 3 を得た。接触分解油 A 3、接触分解油 B 3、接触分解軽質留分 C 3 お

50

よび脱硫軽質留分 D 3 の性状を表 3 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

	接触分解油 A3	接触分解油 B3	接触分解 軽質留分 C3	脱硫 軽質留分 D3
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7407	0.7408	0.6719	0.6695
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	56.0	56.5	87.0	84.0
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	45.8	45.7	51.0	55.5
オレフィン分	30.7	30.9	47.6	44.1
芳香族分	23.5	23.4	1.4	0.4
ベンゼン含有量[容量%]	0.7	0.7	1.4	0.3
RON	91.9	91.9	93.6	92.9
硫黄分 [質量ppm]	73	73	7.6	1.3
硫黄化合物の含有量 [硫黄換算 質量ppm]				
チオフエン	3.0	3.1	7.6	1.3
2-メチルチオフエン	2.4	2.4	0.0	0.0
3-メチルチオフエン	3.3	3.3	0.0	0.0
C2置換以上チオフエン	15.7	15.9	0.0	0.0
C1-チオール	0.1	0.0	0.0	0.0
C2-チオール	3.1	0.0	0.0	0.0
C3-チオール	1.7	0.0	0.0	0.0
C4-チオール	0.6	0.1	0.0	0.0
C5以上-チオール	8.1	0.1	0.0	0.0
ジスルフィド類	0.1	13.8	0.0	0.0
蒸留性状 [℃]				
初留点	38.0	38.5	33.0	35.0
5容量%留出温度	51.0	50.5	42.0	44.0
10容量%留出温度	56.0	56.0	43.5	45.5
50容量%留出温度	98.5	98.0	52.5	54.0
90容量%留出温度	176.0	176.0	72.0	73.0
95容量%留出温度	191.5	191.5	77.0	77.5
終点	212.5	212.0	91.5	88.0

10

20

30

40

【 0 0 3 9 】

接触分解軽質留分 C 3 は、7.6 質量 p p m の硫黄分を含んでいたが、抽出処理することにより、硫黄分 1.3 質量 p p m の脱硫軽質留分 D 3 が得られた。得られた脱硫軽質留分 D 3 は、チオフエンを 1.3 質量 p p m 含んでいたが、2-メチルチオフエンおよび 3-メチルチオフエンを含んでいなかった。また、接触分解軽質留分 C 3 は、1.4 容量%のベンゼンを含んでいたが、抽出処理することにより、脱硫軽質留分 D 3 では 0.3 容量%以下まで減少した。

【 0 0 4 0 】

50

無鉛ガソリン組成物の調製

上記のようにして得られた脱硫軽質留分を他のガソリン基材と混合して無鉛ガソリン組成物を調製した。他のガソリン基材として接触分解以外の公知技術で得た脱硫ナフサG、接触改質中質油H、接触改質重質油I、およびアルキレートガソリンJを用いた。それらの性状は表4に示すとおりである。接触改質中質油Hは、接触改質ガソリンから、トルエンを多く含む留分を蒸留分離したものである。接触改質重質油Iは、接触改質ガソリンから、炭素数9以上であって11未満の芳香族を蒸留分離したものである。

【0041】

【表4】

	脱硫ナフサ G	接触改質 中質油 H	接触改質 重質油 I	アルキレート ガソリン J
密度(15°C) [g/cm ³]	0.6645	0.8700	0.8798	0.7009
蒸気圧(37.8°C) [kPa]	83.0	9.0	5.0	43.5
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	98.3	2.0	0.0	100.0
オレフィン分	0.1	0.0	0.0	0.0
芳香族分	1.6	98.0	100.0	0.0
ベンゼン含有量[容量%]	1.8	1.7	0.0	0.0
RON	68.0	108.1	114.0	96.5
硫黄分 [質量ppm]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
チオフェン [硫黄換算 質量ppm]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
蒸留性状 [°C]				
初留点	32.0	99.0	160.5	35.0
10容量%留出温度	46.5	106.0	163.0	81.5
50容量%留出温度	60.5	108.5	165.0	105.0
90容量%留出温度	76.5	111.0	172.5	122.0
95容量%留出温度	83.0	112.5	180.5	160.5
終点	99.0	127.0	208.0	198.0

【0042】

上記脱硫軽質留分の調製2で得た脱硫軽質留分D2を39.5容量%と、他のガソリン基材である脱硫ナフサGを3.5容量%、接触改質中質油Hを19.0容量%、接触改質重質油Iを15.0容量%、アルキレートガソリンJを23.0容量%とを配合し、さらに、添加剤としては、着色剤（シラド化学製CL-53）2mg/L、酸化防止剤（住友化学工業製スミライザー4ML）20mg/L、清浄分散剤（ビーエーエスエフ製Keropur AP-95）100mg/Lを添加して、無鉛ガソリン組成物K1（実施例1）を調製した。また、脱硫軽質留分D2を用いる代わりに、接触分解軽質留分C2を用いた以外は無鉛ガソリン組成物K1の調製と同様にして、無鉛ガソリン組成物L1（比較例1）を調製した。

【0043】

また、前記無鉛ガソリン組成物K1の調製と同様に、上記脱硫軽質留分D3を40容量%と、脱硫ナフサGを2容量%、接触改質中質油Hを11容量%、接触改質重質油Iを21容量%、アルキレートガソリンJを26容量%とを配合し、添加剤としては、着色剤（シラド化学製CL-53）2mg/L、酸化防止剤（住友化学工業製スミライザー4ML）20mg/L、清浄分散剤（ビーエーエスエフ製Keropur AP-95）100mg/Lを添加して、無

10

20

30

40

50

鉛ガソリン組成物 K 2（実施例 2）を調製した。また、脱硫軽質留分 D 3 を用いる代わりに、接触分解軽質留分 C 3 を用いた以外は無鉛ガソリン組成物 K 2 の調製と全く同じようにして、無鉛ガソリン組成物 L 2（比較例 2）を調製した。

【0044】

実施例及び比較例としてそれぞれ調製した無鉛ガソリン組成物 K 1、K 2、L 1 および L 2 の性状を表 5 に示す。なお、全オレフィン分に占める沸点範囲 25～100℃のオレフィン分は K 1、K 2、L 1 および L 2 どれも 100 容量%であった。

【0045】

【表 5】

	無鉛ガソリン組成物			
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
	K1	K2	L1	L2
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7413	0.7438	0.7413	0.7447
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	53.5	49.5	54.5	50.5
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	52.2	50.4	52.0	48.5
オレフィン分	13.9	17.6	13.9	19.0
芳香族分	34.0	32.0	34.0	32.4
ベンゼン含有量[容量%]	0.7	0.3	0.7	0.8
RON	100.3	100.5	100.3	100.8
硫黄分 [質量ppm]	0.6	0.5	2.2	2.7
硫黄化合物の含有量 [硫黄換算 質量ppm]				
チオフェン	0.6	0.5	0.6	2.7
2-メチルチオフェン	0.0	0.0	0.0	0.0
3-メチルチオフェン	0.0	0.0	0.0	0.0
C2置換以上チオフェン	0.0	0.0	0.0	0.0
C1-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C2-チオール	0.0	0.0	0.6	0.0
C3-チオール	0.0	0.0	0.9	0.0
C4-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C5以上-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
ジスルフィド類	0.0	0.0	0.0	0.0
蒸留性状 [℃]				
初留点	31.5	33.0	31.0	34.5
5容量%留出温度	39.0	44.0	39.0	45.5
10容量%留出温度	41.0	46.5	41.0	48.0
50容量%留出温度	93.5	95.0	93.5	95.0
90容量%留出温度	162.5	166.5	162.5	166.0
95容量%留出温度	169.0	171.0	169.0	171.0
終点	185.0	186.0	185.0	187.0

【0046】

表 5 から、本発明によって提供される無鉛ガソリン組成物（K 1 及び K 2）は、従来技

10

20

30

40

50

術によって提供される無鉛ガソリン組成物（L 1 及び L 2）と比較して、他の性状をほとんど変えることなく、硫黄分を 1 質量 p p m 以下に低減することができ、ベンゼン含有量も 0 . 3 容量 % 以下に低減できることが明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 G 11/18	C 1 0 G 11/05	
C 1 0 G 25/05	C 1 0 G 11/18	
C 1 0 G 27/06	C 1 0 G 25/05	
C 1 0 L 1/06	C 1 0 G 27/06	
	C 1 0 L 1/06	

(72)発明者 荒木 泰博

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

Fターム(参考) 4D056 AB13 AB17 AB18 AC13 CA13

4G066 AA15B AA18B AA20C AA39B CA25 DA09

4H029 CA00 DA00 DA01 DA04 DA05