

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4790288号
(P4790288)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl. F I
 C I O G 63/06 (2006.01) C I O G 63/06
 C I O G 35/085 (2006.01) C I O G 35/085

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-65997 (P2005-65997)	(73) 特許権者	502053100 石油コンビナート高度統合運営技術研究組合
(22) 出願日	平成17年3月9日(2005.3.9)		東京都港区西新橋二丁目19番5号
(65) 公開番号	特開2006-249192 (P2006-249192A)	(73) 特許権者	000105567 コスモ石油株式会社
(43) 公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)		東京都港区芝浦1丁目1番1号
審査請求日	平成19年10月24日(2007.10.24)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石化ラフィネートの高オクタン価化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

沸点範囲が60～150であり、主としてC6～C8留分からなる、粗ベンゼン留分からベンゼンを抽出した後の石化ラフィネートまたは副生分解ガソリンから芳香族分を抽出した後の石化ラフィネートの高オクタン価化法であって、

石化ラフィネートを軽質留分と重質留分の2つの留分に分割する蒸留工程と、

該蒸留工程で得られた軽質留分を異性化处理する異性化工程と、

該蒸留工程で得られた重質留分を接触改質処理する接触改質工程を含み、

前記蒸留工程において、石化ラフィネートの軽質留分と重質留分の分離が、該軽質留分中のC7含有量が0.7質量%以上～10質量%未満になるように蒸留カットして行われ

10

前記異性化工程において、石化ラフィネートの軽質留分の異性化处理方法が、固体超強酸触媒を用いる異性化处理方法であって、

前記固体超強酸触媒の組成物が、短周期型短周期律表IV族又はIII族から選択された少なくとも1種類の元素の水酸化物又は酸化物からなる担体に、短周期型短周期律表VIII族、VIIA族、VIA族、及びIB族から選択された少なくとも1種類の金属と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させてなることを特徴とする石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【請求項2】

前記固体超強酸触媒が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、及びスズから選択された少な

20

くとも 1 種類の元素の水酸化物又は酸化物、及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物から選択された少なくとも一種からなる担体に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、及び白金から選択された少なくとも 1 種類の特定金属と、硫酸根又は硫酸根前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【請求項 3】

前記担体が、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物、及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物から選択された少なくとも一種であって、前記特定金属が白金であることを特徴とする請求項 2 に記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【請求項 4】

前記異性化工程において、石化ラフィネートの軽質留分に脱硫ライトナフサを混合せしめた後、該混合物を異性化処理することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【請求項 5】

前記接触改質工程において、石化ラフィネートの重質留分に脱硫ヘビーナフサを混合せしめた後、該混合物を接触改質処理することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石化ラフィネートの高オクタン価化方法に関するものである。更に詳細には、従来、石油化学工業において、エチレン装置や接触改質装置などの石油化学装置の副生成物である石化ラフィネートは、オクタン価が低いためにガソリン基材として有効利用されていないが、そのオクタン価を向上させ、ガソリン基材としての品質を高めることによって、石化ラフィネートの高品質ガソリン基材としての有効利用を図る方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油産業の国際化に伴い、石油会社は国際競争力の確保に向けて精製・物流・販売の各分野で徹底的な効率化・合理化を推進している。一方、自動車燃料分野では、ガソリン自動車からの排出ガスの抑制及びクリーン化が重要課題になってきており、それに対応すべく自動車ガソリンの品質は低硫黄分、低蒸気圧が求められている。また一方、石油化学分野では、エチレン、プロピレンなどの需要構造・需給バランスの変化により、エチレン装置から副生される石化ラフィネートの余剰が見込まれている。この様な状況の中で、エチレン装置や接触改質装置（芳香族製造装置）などの石油化学装置から副生される余剰の石化ラフィネート、特に主として C6 ~ C8 留分からなる石化ラフィネートは、低硫黄・低蒸気圧であるにもかかわらず、オクタン価が 50 ~ 60 と低いために、自動車燃料分野においてガソリン基材として有効に使用されていなかった。また、石油化学分野においては、この余剰の石化ラフィネートをエチレン装置へ原料としてリサイクルして対応してきたが、このリサイクル方法では、その原料としての組成に起因して、特にナフテン含有量等

【0003】

また、自動車燃料分野では、従来から、オクタン価の低い炭化水素類のオクタン価を向上させて、ガソリン基材として高品質な炭化水素類を得る一つの技術として、軽質の炭化水素類を異性化処理する方法がある（例えば、特許文献 1 参照）。この方法は、例えば原油からの脱硫ライトナフサのような、主として C5 ~ C6 のノルマルパラフィン類からなる軽質留分を、異性化触媒と接触させて異性化し、その主成分の C5 ~ C6 のノルマルパラフィン類をイソパラフィン類に変換して、該軽質留分のオクタン価を高めることを目的とした方法である。しかし、この従来の軽質炭化水素類の異性化処理方法を、C7 ~ C8

10

20

30

40

50

のパラフィン類やナフテン類を含む比較的軽質な石化ラフィネートに適用しても、C3～C4の留分が生成する分解が起こったり、また、重合やコーク化が起こって異性化触媒が失活したりして、所期の異性化を好適に行うことが難しく、石化ラフィネートの高オクタン価化が難しい。

また、従来から、オクタン価の低い炭化水素類のオクタン価を向上させて、ガソリン基材として高品質な炭化水素類を得る他の一つの技術として、比較的軽質な炭化水素類を接触改質処理する方法がある。この方法は、例えば原油からの脱硫ヘビーナフサのような、主としてC6～C9のパラフィン類、ナフテン類、及び芳香族類からなる比較的軽質な留分を、改質触媒と接触させて、その成分をよりオクタン価の高い芳香族類に変換して、該比較的軽質な留分のオクタン価を高めることを目的とした方法である。

10

【特許文献1】特公平6-29199号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで、本発明の目的は、上記従来の状況に鑑み、従来余剰とされてきた石化ラフィネートを高オクタン価の高品質のガソリン基材として有効利用するために、石化ラフィネートのオクタン価を高める方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、次の石化ラフィネートの高オクタン価化方法で上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

即ち、本発明は、上記目的を達成するために、次の石化ラフィネートの高オクタン価化法を提供するものである。

【0006】

(1) 沸点範囲が60～150 であり、主としてC6～C8留分からなる、粗ベンゼン留分からベンゼンを抽出した後の石化ラフィネートまたは副生分解ガソリンから芳香族分を抽出した後の石化ラフィネートの高オクタン価化法であって、

石化ラフィネートを軽質留分と重質留分の2つの留分に分割する蒸留工程と、

該蒸留工程で得られた軽質留分を異性化処理する異性化工程と、

該蒸留工程で得られた重質留分を接触改質処理する接触改質工程を含み、

30

前記蒸留工程において、石化ラフィネートの軽質留分と重質留分の分離が、該軽質留分中のC7含有量が0.7質量%以上～10質量%未満になるように蒸留カットして行われ

、
前記異性化工程において、石化ラフィネートの軽質留分の異性化処理方法が、固体超強酸触媒を用いる異性化処理方法であって、

前記固体超強酸触媒が、短周期型短周期律表IV族又はIII族から選択された少なくとも1種類の元素の水酸化物又は酸化物からなる担体に、短周期型短周期律表VIII族、VIIA族、VIA族、及びIB族から選択された少なくとも1種類の金属と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させてなることを特徴とする石化ラフィネートの高オクタン価化法。

(2) 前記固体超強酸触媒が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、及びスズから選択された少なくとも1種類の元素の水酸化物又は酸化物、及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物から選択された少なくとも一種からなる担体に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、及び白金から選択された少なくとも1種類の特定金属と、硫酸根又は硫酸根前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒であることを特徴とする上記(1)に記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

40

(3) 前記担体が、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物、及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物から選択された少なくとも一種であって、前記特定金属が白金であることを特徴とする上記(2)に記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

(4) 前記異性化工程において、石化ラフィネートの軽質留分に脱硫ライトナフサを混合せしめた後、該混合物を異性化処理することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか

50

に記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

(5) 前記接触改質工程において、石化ラフィネートの重質留分に脱硫ヘビーナフサを混合せしめた後、該混合物を接触改質処理することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の石化ラフィネートの高オクタン価化法。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、石化ラフィネートの高オクタン価化を、トラブルなく円滑に効率良く効果的に行い得るように、その軽質留分の高オクタン価化に異性化処理を採用し、その重質留分の高オクタン価化に改質処理を採用するというように、その軽質留分と重質留分とで高オクタン価化の方法を使い分けた点に特徴がある。そして、本発明方法によれば、上記高オクタン価化方法の使い分けにより、従来オクタン価が低くガソリン基材としての利用が難しかった石化ラフィネートを、そのオクタンパーレル(octane barrels)で、約350~2240増加させることができ、オクタン価が高く高品質のガソリン基材として有効利用することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明で言う石化ラフィネートとは、エチレン装置や接触改質装置などの石油化学装置から副生される副生成物に当たるものである。詳しくは、接触改質装置では、一般に直留ナフサを原料として、それを接触改質反応せしめて改質ガソリンを得ており、この得られた改質ガソリンは、ガソリン基材として使用されているが、一般に環境規制により改質ガソリン中のベンゼンを除去して使用されている。このベンゼンの除去方法は、改質ガソリン中のベンゼンを蒸留等により除去しているが、この蒸留操作で得られた粗ベンゼン留分は、更に芳香族抽出装置でベンゼンのみが抽出されている。これらの操作を経て残った留分、即ち粗ベンゼン留分からベンゼンを抽出した後のラフィネートが接触改質装置由来の石化ラフィネートである。また、エチレン装置では、一般にライトナフサを原料とし、それを熱分解してエチレンを製造しているが、その際、分解ガソリン留分が副生される。この副生した分解ガソリンにはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物が含まれているため、石油化学工業においては、この副生した分解ガソリンから、芳香族抽出装置で芳香族分を抽出し、抽出された芳香族分を石油化学原料として有効利用している。この副生分解ガソリンから芳香族分を抽出した後のラフィネートがエチレン装置由来の石化ラフィネートである。

20

30

【0009】

本発明で処理対象とする石化ラフィネートは、沸点範囲が60~150であり、主としてC6~C8留分からなる、ノルマルパラフィン類に富んでいる留分である。この本発明で処理対象とする石化ラフィネートの組成は、一般に、パラフィン分20~85容量%、ナフテン分15~65容量%、オレフィン分5容量%以下、芳香族分10容量%以下である。

【0010】

以下に、本発明の実施態様例を、図面を参照しつつ、具体的かつ詳細に説明する。図1は本発明の実施態様の一例を概念的に示す、プロセス・フローシートである。また、図2~4は本発明の実施態様の他の一例をそれぞれ概念的に示す、プロセス・フローシートである。

40

図1に示す実施態様においては、石化ラフィネート1が、蒸留工程の精密蒸留装置2で軽質留分3と重質留分4の2つの留分に分割され、軽質留分3は、異性化工程の異性化装置5で異性化処理されて高オクタン価ガソリン基材である異性化ガソリン6とされる。また、精密蒸留装置2で分割された重質留分4は、接触改質工程の接触改質装置7で処理されて高オクタン価ガソリン基材である改質ガソリン8とされる。

また、図2に示す実施態様においては、蒸留工程で分割された軽質留分3が、脱硫ライトナフサ9と混合された後、異性化装置5に供給される。この軽質留分3が脱硫ライトナフサ9と混合された後異性化装置5に供給されること以外は、図1に示す実施態様と同様

50

である。

図3に示す実施態様においては、蒸留工程で分割された重質留分4が、脱硫ヘビーナフサ10と混合された後、接触改質装置7に供給される。この重質留分が脱硫ヘビーナフサと混合された後接触改質装置7に供給されること以外は、図1に示す実施態様と同様である。

図4に示す実施態様は、図2に示す実施態様と図3に示す実施態様とを複合させた実施態様であって、蒸留工程で分割された軽質留分3が、脱硫ライトナフサ9と混合された後、異性化装置5に供給され、また、蒸留工程で分割された重質留分4が、脱硫ヘビーナフサ10と混合された後、接触改質装置7に供給される。この軽質留分3が脱硫ライトナフサ9と混合された後に異性化装置5に供給されること、及び重質留分4が脱硫ヘビーナフサ10と混合された後に接触改質装置7に供給されること以外は、図1に示す実施態様と同様である。

【0011】

以下工程毎に詳説する。

(蒸留工程)

石化ラフィネートの軽質留分と重質留分の分離は、従来の蒸留塔を用いて行うことができる。この蒸留塔としては精密蒸留塔が好ましい。また、この石化ラフィネートの分離は、軽質留分中のC7留分が10質量%未満、好ましくは7質量%未満、更に好ましくは3質量%未満になるように蒸留カットして行うことが望ましい。

この石化ラフィネートの分離の蒸留は、一般に圧力0.1~2MPa、好ましくは0.2~1MPaで行われ、蒸留塔の理論段数が10~100段、好ましくは30~70段であることが望ましい。塔内の液体流量と仕込み原料流量との比によって表される還流比は、1~20が好ましく、更に好ましくは1~10である。

軽質留分においては、メチルシクロペンタン(沸点71.8)と2,2-ジメチルペンタン(沸点79.2)の沸点の間でカットすることが好ましい。これは本異性化反応においては、C7含有量が多いと異性化反応に用いられる触媒上へのコーク析出や液収率の低下を抑制するものである。このため好ましいカット温度は、精密蒸留条件にもよるが、70~80である。

本発明においては、C5及びC6ナフテンは軽質留分中に含まれることになるが、一般に、軽質留分中のC5ナフテン及びC6ナフテンの合計量は、15~65質量%になる。

【0012】

(異性化工程)

蒸留工程で分離された石化ラフィネートの軽質留分は、異性化装置に導入され、異性化処理される。異性化反応条件は一般に以下の通りであることが望ましい。

反応温度：150~250、好ましくは170~220

反応圧力：1~5MPa、好ましくは2~4MPa

水素/オイル比：1~4mol/mol、好ましくは1.5~3mol/mol

WHSV：0.1~5/h、好ましくは0.5~2/h

反応温度を150より高くすることが、異性化触媒の触媒寿命が短くなることを防止できるので好ましい。また、250以下にすることが、軽質留分の分解が進んで、液収率が低下することを防止できるので好ましい。また、原料炭化水素中の水分含有量は30質量ppm以下にすることが、触媒の活性低下が大きくなり好ましくない。

【0013】

本発明においては、上記図1のような実施態様では、石化ラフィネートの軽質留分がそのまま異性化装置に導入されて異性化処理されるが、上記図2のような実施態様では、石化ラフィネートの軽質留分に脱硫ライトナフサを混合し、その混合物が異性化装置に導入されて異性化処理される。石化ラフィネートの軽質留分と脱硫ライトナフサとの混合割合は、適宜任意に設定することができるが、軽質留分中のナフテンの開環反応を抑制するという観点から、石化ラフィネートの軽質留分/脱硫ライトナフサ比(質量比)は1:0~1:4が適当である。

石化ラフィネートの軽質留分に混合する脱硫ライトナフサとしては、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサに脱硫処理を施したものが好ましい。特に、好適な脱硫ライトナフサは、その沸点範囲が25～110のライトナフサである。また、硫黄分は1質量ppm以下、好ましくは0.5質量ppm以下であることが望ましい。硫黄分1質量ppm以下であれば、異性化触媒の活性劣化の懸念がない。

【0014】

(異性化工程で用いる異性化反応触媒)

本発明の異性化工程では、異性化反応触媒として、各種の異性化反応触媒を適宜使用することができるが、Pt/SO₄/ZrO₂系固体超強酸触媒を始めとする固体超強酸触媒が好適に使用される。ここで言う固体超強酸触媒とは、超強酸として定義される100%硫酸より強い酸の性質を有し、熱力学的平衡上有利な低温でのパラフィン類の骨格異性化反応を室温においてさえ進行させるような性質を有する超強酸を担持させた触媒であって、酸強度が100%硫酸以上の強さを有し、通常、ハメット酸度関数で100%硫酸のH₀ = -11.93以下の固体触媒を言う。例えば、SbF₅、BF₃等の超強酸性を有する化合物を担持させた触媒、ZrO₂、Fe₂O₃等の酸化物を硫酸処理して得た触媒、フッ素化スルホン酸樹脂等を固体超強酸触媒の例として挙げるができる。

【0015】

本発明において好適なる固体超強酸触媒の組成物は、短周期型周期律表IV族又はIII族から選択された少なくとも1種類の元素の水酸化物又は酸化物からなる担体に、短周期型周期律表VIII族、VIIA族、VIA族、及びIB族から選択された少なくとも1種類の金属(以下、特定金属と言う)と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなるものである。ここで特定金属又は金属化合物は、いずれも通常の含浸法、イオン交換法等の手法にて担体上に担持させることが可能である。特定金属の好ましい具体例としては、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、鉄、マンガン、クロム、銀、及び銅を挙げるができる。特定金属の含有量は、担体100質量部に対して0.01～10質量部が好ましい。この理由は、0.01質量部以上にすれば、上記金属の触媒活性効果が小さく、触媒活性の安定性が不十分となることを防止でき、また、10質量部以内であれば、酸強度が低下し、異性化反応の異性化率が低下することを防止できるからである。また、硫酸根としては、例えば0.005～5モル/リットル、好ましくは0.05～2.5モル/リットルの硫酸、0.1～10モル/リットルの硫酸アンモニウム等を、硫酸根の前駆物質としては、例えば硫化水素、亜硫酸ガス等の触媒焼成処理後に硫酸根を生成する物質を、それぞれ使用できる。

【0016】

上記固体超強酸触媒の中でも、更に好適なる固体超強酸触媒は、ケイ素、チタン、ジルコニウム、スズから選択された少なくとも1種類の元素の水酸化物又は酸化物、及びアルミニウムの水酸化物又は酸化物から選択された少なくとも一種からなる担体に、特定金属としてニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択された少なくとも1種類の金属と、硫酸根又は硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成、安定化してなる触媒である。なお更に好適なる固体超強酸触媒は、担体がジルコニウムの水酸化物又は酸化物であって、特定金属が白金である触媒である。

【0017】

本発明方法で使用する固体超強酸触媒の調製法については、特に限定はされない。即ち、特定金属及び硫酸根の担持方法は、いかなる方法で行ってもよく、一例を挙げれば、担体上に特定金属を導入した後に硫酸根を含有する処理剤にて処理を行い、焼成安定化することによって固体超強酸触媒を調製することができる。特定金属として白金を例に挙げれば、塩化白金酸、テトラアンミン白金錯体などの水溶液に担体を浸漬することにより担持させることができ、担持後は硫酸根含有処理剤等による処理を行う。その際、硫酸根を含有する処理剤として、0.005～5モル/リットル、好ましくは0.05～2.5モル/リットルの硫酸、0.1～10モル/リットルの硫酸アンモニウム等を触媒質量に対して1～10倍の量を使用する。また、これに限らず、硫化水素、亜硫酸ガス等の触媒焼成

10

20

30

40

50

処理の後に硫酸根を生成するような処理剤を用いても、同様の効果をあげることができる。また、硫酸根含有処理剤等による処理を施した後、450～800、好ましくは500～700の温度の酸化雰囲気下で、0.5～10時間、焼成安定化処理する。以上の処理により、異性化反応触媒として、強酸性を示す固体超強酸触媒を得ることができる。なお、触媒の焼成安定化処理を酸化雰囲気下で行うのは、特定金属又は特定金属の化合物上で、硫酸根の結合状態の変化或いは還元分解等と思われる現象によって、触媒活性が低下するのを防止するためである。

【0018】

固体超強酸触媒は、異性化反応に使用する前に、その触媒活性の安定化、即ち、担持金属化合物の金属への還元、強酸点の活性化のために、前処理を施すことが好ましい。前処理の条件は、固体超強酸触媒の通常の前処理条件であって、例えば、固体超強酸触媒を100～500の温度で1～5時間維持して乾燥し、次いで100～400の温度で還元処理を行う。

10

上記固体超強酸触媒を用いた異性化工程で、石化ラフィネートの軽質留分を異性化処理することにより、あるいは、石化ラフィネートの軽質留分に脱硫ライトナフサを混合した混合物を異性化処理することにより、目的のオクタン価が高く高品質のガソリン基材が好適に得られる。

【0019】

(接触改質工程)

蒸留工程で分離された石化ラフィネートの重質留分は、接触改質装置に導入され、接触改質処理される。ここで言う接触改質装置とは従来の重質ナフサを原料とした改質ガソリンを製造する装置であり、固定床半再生式、サイクリック式、連続再生式等がある。

20

接触改質反応で使用される触媒は、通常、白金/アルミナ系触媒で、白金が0.2～0.8%含有しているものである。また、この触媒に第2成分としてレニウム、ゲルマニウム、すず、イリジウム等が含まれても良い。

一般的な接触改質反応条件は、固定床半再生式では、反応温度：470～540、反応圧力：350～3500kPa、水素/オイル比：3～10mol/mol、LHSV：1～4/hが一般的である。

反応温度を470以上とすることは、得られる生成油のオクタン価を所望のように向上させることができるので、また、540以下にすることは、生成油のオクタン価の向上と共に生起する、水素化分解の進行による液収率の低下やコークの生成による触媒活性の低下を抑制することができるので、好ましい。また、反応圧力を350kPa以上とすることは、コークの生成を抑制することができるので好ましい。

30

また、連続再生式では、反応温度：510～530、反応圧力：350～1000kPa、水素/オイル比：0.9～3.5mol/mol、LHSV：1～4/hが一般的である。

反応温度を510以上とすることは、得られる生成油のオクタン価を所望のように向上させることができるので、また、530以下にすることは、生成油のオクタン価の向上と共に生起する、水素化分解の進行による液収率の低下やコークの生成による触媒活性の低下を抑制することができるので、好ましい。また、反応圧力を350kPa以上とすることは、コークの生成を抑制することができるので好ましい。

40

【0020】

本発明においては、上記図1のような実施態様では、石化ラフィネートの重質留分がそのまま接触改質装置に導入されて接触改質処理されるが、上記図3のような実施態様では、石化ラフィネートの重質留分に脱硫ヘビーナフサを混合し、その混合物が接触改質装置に導入されて接触改質処理される。石化ラフィネートの重質留分と脱硫ヘビーナフサとの混合割合は、適宜任意に設定することができる。

石化ラフィネートの重質留分に混合する脱硫ヘビーナフサとしては、原油の常圧蒸留装置から留出したヘビーナフサに脱硫処理を施したものが好ましい。特に、好適な脱硫ヘビーナフサは、その沸点範囲が70～180のヘビーナフサである。また、硫黄分は1質

50

量 ppm以下、好ましくは0.5質量 ppm以下であることが望ましい。硫黄分1質量 ppm以下であれば、接触改質触媒の活性劣化の懸念がない。

上記各種の接触改質装置による接触改質工程で、石化ラフィネートの重質留分を接触改質処理することにより、あるいは、石化ラフィネートの重質留分に脱硫ヘビーナフサを混合した混合物を接触改質処理することにより、目的のオクタン価が高く高品質のガソリン基材が好適に得られる。尚、石化ラフィネートの重質分を接触改質処理した生成油から、蒸留等によりベンゼンに富む粗ベンゼン留分を分離し、これを芳香族抽出装置へ導入し、石化ラフィネートを得ることもできる。

【実施例】

【0021】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0022】

実施例1

図1に示す実施態様に対応するベンチ装置により、表1に示す性状を有する接触改質装置由来の石化ラフィネートを用いて以下のように操作して高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートを作製した。

表1に示す性状を有する石化ラフィネートをオルダーショウ型蒸留装置で精密蒸留して軽質留分と重質留分の2つに分割した。精密蒸留時の軽質留分の抜き出し量は蒸留塔塔頂部の温度見合いとし、メチルシクロペンタンの沸点71.8を目安として行い、軽質留分中のC7ヘビア留分が1質量%以下になるように蒸留を行った。その時の蒸留条件を下記に示す。

なお、表中の計算オクタン価は、生成油中(C5以上)の各成分固有のオクタン価に容積比を乗じて得られた値の積算値である。

【0023】

蒸留条件

タイプ	オルダーショウ型
理論段数	50段
還流比	5
処理量	10L

【0024】

また、精密蒸留によって分割された軽質留分と重質留分の性状及び回収率を表1に示す。軽質留分の収率は43.2質量%、重質留分の収率は53.2質量%であり、回収率は96.4質量%であった。また、それぞれの留分のオクタン価は、51.4と61.3であった。

【0025】

10

20

30

【表1】

表1

		石化ラフィネート	軽質留分	重質留分
密度	15°C、g/cm ³	0.691	0.680	0.701
窒素分	質量ppm	<1	<1	<1
硫黄分	質量ppm	<1	<1	<1
蒸留性状				
	IBP °C	69.0	61.5	81.5
	5% °C	72.0	64.0	83.5
	10% °C	72.5	64.5	84.0
	20% °C	73.5	64.5	84.5
	30% °C	74.0	65.0	85.0
	40% °C	75.0	65.0	85.5
	50% °C	76.0	65.5	86.0
	60% °C	77.5	66.0	87.0
	70% °C	79.0	66.5	87.5
	80% °C	81.0	66.5	88.5
	90% °C	85.0	67.0	90.5
	95% °C	88.0	67.5	92.0
	97% °C	89.5	67.5	93.0
	EP °C	97.0	72.5	102.5
PONA分析				
n-パラフィン	容量%	32.4	56.3	10.8
イソパラフィン	容量%	48.2	23.7	70.4
オレフィン	容量%	1.9	2.4	1.4
ナフテン	容量%	17.0	17.6	16.4
アロマ	容量%	0.5	0.1	1.0
炭素分布				
C1-C4	質量%	0.0	0.0	0.0
C5	質量%	3.0	6.4	0.0
C6	質量%	52.4	92.9	15.7
C7	質量%	43.7	0.7	82.7
C8	質量%	0.8	0.0	1.5
C9	質量%	0.0	0.0	0.0
計算オクタン価(RON)		56.8	51.4	61.3
精密蒸留結果				
留出量	質量%		43.2	53.2
回収率	質量%		96.4	

10

20

30

【0026】

得られた石化ラフィネート軽質留分の異性化処理を、触媒充填量7mlのベンチプラントで行った。異性化反応に用いた触媒は、Pt/SO₄/ZrO₂系触媒であり、異性化原料を導入する前に触媒前処理として、in-situでの還元処理を行った。還元条件は水素流量9L/H、150で3時間の予備乾燥後、220にて14時間処理して触媒を活性化させた。前処理後に下記に示す反応条件で異性化処理を実施した。

【0027】

異性化処理条件

水素分圧	3.1MPa	40
空間速度(WHSV)	1.5/h	
水素/炭化水素比	2mol/mol	
反応温度	160, 170, 180, 190, 200の各温度	

【0028】

上記石化ラフィネート軽質留分の異性化処理の結果(異性化ガソリンの性状)を表2に示す。異性化反応の結果、生成油のオクタン価は70.4~76.0であり、その時の液収率は98.8~93.1%であった。

【0029】

【表2】

表2

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
反応温度(°C)	200	190	180	170	160
炭素分布(質量%)					
C1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
C2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
C3	1.9	1.4	1.1	0.7	0.4
C4	4.7	2.8	2.0	1.3	0.7
C5	9.4	7.9	7.0	7.5	7.8
C6	80.0	84.1	86.0	87.7	88.8
C7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
計算オクタン価(ROK)	76.0	75.4	75.0	74.0	70.4
液収率(質量%)	93.1	95.6	96.8	98.0	98.8

10

【0030】

得られた石化ラフィネート重質留分の接触改質処理を、触媒充填量5mlのベンチプラントで行った。接触改質反応に用いた触媒は、市販Pt/アルミナ系触媒である。原料を導入する前に触媒前処理として、*in-situ*での還元処理を行った。還元条件は水素流量8L/H、500にて3時間処理して触媒を活性化させた。前処理後に下記に示す反応条件で接触改質処理を実施した。

【0031】

20

接触改質処理条件

水素分圧	0.7MPa
空間速度(LHSV)	2.0/h
水素/炭化水素比	5mol/mol
反応温度	500、513の各温度

【0032】

上記石化ラフィネート重質留分の接触改質処理の結果(改質ガソリンの性状)を表3に示す。接触改質反応の結果、生成油のオクタン価は86.5と93.7であり、その時の液収率は65.7と60.3%であった。

【0033】

30

【表3】

表3

	条件1	条件2
反応温度(°C)	500	513
密度15°C, g/cm ³	0.756	0.771
炭素分布(質量%)		
C1-C2	10.0	12.8
LPG	24.3	26.9
C5	10.0	10.9
C6	16.1	15.4
C7	34.9	29.5
C8	3.0	3.0
C9+	1.7	1.6
計算オクタン価(ROK)	86.5	93.7
液収率(質量%)	65.7	60.3

40

【0034】

その結果、目的の石化ラフィネートのオクタン価は、石化ラフィネート原料のオクタン価56.8が、軽質留分では51.4から70.4~76.0へと約19~24.6向上し、重質留分では61.3から86.5~93.7へと約25.2~32.4向上してい

50

ることが分かった。

以上の方法における石化ラフィネートのオクタンバーレル（原料油量を100とし、蒸留工程によってこの原料油が全て軽質留分と重質留分に2分されたと仮定したときの、生成油量（原料油量）と生成油（原料油）のオクタン価の積、ここで生成油とは、異性化ガソリンと改質ガソリンである）を算出した結果を表4に示す。これらの結果から本発明方法を用いることによりオクタンバーレルは約500～700向上していることが分かった。

故に上記異性化処理を行った石化ラフィネート軽質留分（異性化ガソリン）及び接触改質処理を行った石化ラフィネート重質留分（改質ガソリン）は、それぞれ高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートが得られた。

【0035】

【表4】

表4

実施例1の結果

原料 オクタンバーレル	軽質留分と重質留分当たり 5680				
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
異性化処理条件	条件1				
接触改質処理条件	条件1				
生成油オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6301	6363	6385	6383	6250
オクタンバーレル増加率	621	683	705	703	570

原料 オクタンバーレル	軽質留分と重質留分当たり 5680				
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
異性化処理条件	条件2				
接触改質処理条件	条件2				
生成油オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6314	6376	6398	6395	6263
オクタンバーレル増加率	634	696	718	716	583

【0036】

実施例2

図2に示す実施態様に対応するベンチ装置により、実施例1で用いたと同様の石化ラフィネートを使用して以下のように操作して高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートを作製した。

実施例1で得たと同様の石化ラフィネート軽質留分に、表5に示す性状を有する脱硫処理された直留ライトナフサを、軽質留分/脱硫ライトナフサ比（質量比）を35/65と50/50の比率で混合して、石化ラフィネート軽質留分と脱硫ライトナフサの混合物を得た。この得られた混合物の性状を表6に示す。

【0037】

10

20

30

【表5】

表5

		脱硫ライトナフサ
密度	15°C、g/cm ³	0.656
窒素分	質量ppm	<1
硫黄分	質量ppm	<1
蒸留性状		
	IBP °C	36.0
	5% °C	42.5
	10% °C	43.5
	20% °C	45.5
	30% °C	47.0
	40% °C	48.5
	50% °C	50.5
	60% °C	53.0
	70% °C	56.5
	80% °C	60.5
	90% °C	66.0
	95% °C	69.0
	97% °C	69.5
	EP °C	81.5
PONA分析		
n-パラフィン	容量%	51.2
イソパラフィン	容量%	41.2
オレフィン	容量%	0.0
ナフテン	容量%	5.9
アロマ	容量%	1.7
炭素分布		
C1-C4	質量%	0.8
C5	質量%	47.8
C6	質量%	48.7
C7	質量%	2.7
C8	質量%	0.0
計算オクタン価(ROK)		66.0

10

20

30

【0038】

【表 6】

表6

		混合原料1	混合原料2
脱硫ライトナフサ	質量%	65	50
軽質留分	質量%	35	50
密度	15°C g/cm ³	0.667	0.671
窒素分(化学発光)	質量ppm	<1	<1
硫黄分(電量法)	質量ppm	<1	<1
蒸留性状			
	IBP °C	40.0	43.0
	5% °C	48.5	51.5
	10% °C	49.5	52.5
	20% °C	51.0	54.0
	30% °C	53.0	56.0
	40% °C	54.5	57.5
	50% °C	56.5	59.5
	60% °C	59.0	61.5
	70% °C	61.5	63.0
	80% °C	64.0	65.5
	90% °C	66.5	67.5
	95% °C	68.5	69.0
	97% °C	69.5	70.0
	EP °C	80.0	73.0
PONA分析			
n-パラフィン	容量%	49.9	49.5
イソパラフィン	容量%	36.2	33.7
オレフィン	容量%	0.7	1.0
ナフテン	容量%	12.0	14.8
アロマ	容量%	1.2	1.0
炭素分布			
C1-C4	質量%	0.5	0.5
C5	質量%	33.5	27.1
C6	質量%	63.1	69.6
C7	質量%	2.9	2.7
C8	質量%	0.0	0.0
計算オクタン価(RON)		63.0	59.8

10

20

30

【 0 0 3 9 】

上記得られた石化ラフィネート軽質留分と脱硫ライトナフサの混合物を、実施例 1 と同様の異性化触媒を用い、実施例 1 と同様の反応条件で異性化処理した。その結果（異性化ガソリンの性状）を、石化ラフィネート軽質留分 / 脱硫ライトナフサ混合比率が 5 0 / 5 0 の場合については表 7 に、当該混合比率が 3 5 / 6 5 の場合については表 8 にそれぞれ示す。

【 0 0 4 0 】

【表 7】

表7

		条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
反応温度(°C)		200	190	180	170	160
炭素分布						
C1	質量%	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
C2	質量%	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0
C3	質量%	2.3	1.6	1.1	0.6	0.3
C4	質量%	5.6	4.0	2.5	1.5	1.0
C5	質量%	25.7	25.8	24.2	25.0	26.6
C6	質量%	63.7	66.0	69.0	70.0	69.5
C7+	質量%	2.4	2.4	3.1	2.8	2.6
計算オクタン価(RON)		77.3	77.4	76.4	74.9	70.2
液収率(質量%)		91.8	94.2	96.3	97.8	98.7

10

【 0 0 4 1 】

【表 8】

表8

		条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
反応温度(°C)		200	190	180	170	160
炭素分布						
C1	質量%	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
C2	質量%	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
C3	質量%	2.1	1.5	1.1	0.8	0.2
C4	質量%	6.0	4.3	3.2	2.3	0.9
C5	質量%	36.3	36.0	37.4	37.5	33.4
C6	質量%	54.0	56.4	56.7	57.5	62.9
C7+	質量%	1.4	1.6	1.5	1.8	2.5
計算オクタン価(RON)		79.2	78.7	77.8	75.2	68.7
液収率(質量%)		91.7	94.0	95.6	96.8	98.9

20

30

【 0 0 4 2 】

石化ラフィネートの重質留分は、実施例 1 と同様の接触改質触媒を用い、実施例 1 と同様の反応条件で接触改質処理を行なった。

【 0 0 4 3 】

その結果、目的の石化ラフィネートのオクタン価は、石化ラフィネート軽質留分/脱硫ライトナフサ混合比率が 50 / 50 の場合では、59.8 から 77.3 ~ 70.2 へとオクタン価が約 17 ~ 10 向上し、当該混合比率が 35 / 65 の場合では、63.0 から 79.2 ~ 68.7 へとオクタン価が約 16 ~ 6 向上することが分かった。また、石化ラフィネート重質留分では、表 3 に示すとおりであり、接触改質処理の結果、61.3 から 86.5 ~ 93.7 へとオクタン価が約 25 ~ 32 向上することが分かった。

40

以上の方法における石化ラフィネートのオクタンバーレル(原料油量を 100 とし、蒸留工程によってこの原料油が全て軽質留分と重質留分に 2 分されたと仮定したときの、生成油量(原料油量)と生成油(原料油)のオクタン価の積、ここで生成油とは、異性化ガソリンと改質ガソリンである)を算出した結果を表 9 に示す。これらの結果から本発明方法を用いることによりオクタンバーレルは、約 350 ~ 815 向上していることが分かった。

故に異性化処理を行った石化ラフィネート軽質留分と脱硫ライトナフサの混合物、及び

50

接触改質処理を行った石化ラフィネート重質留分は、それぞれ高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートが得られた。

【 0 0 4 4 】

【 表 9 】

実施例2の結果
表9

原料 オクタンバーレル	ライトナフサ/軽質留分=65/35と重質留分の原料当たり 6101				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件1				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6683	6819	6866	6839	6560
オクタンバーレル増加率	581	718	765	738	459

10

原料 オクタンバーレル	ライトナフサ/軽質留分=65/35と重質留分の原料当たり 6101				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6785	6882	6911	6800	6452
オクタンバーレル増加率	684	781	810	699	351

原料 オクタンバーレル	ライトナフサ/軽質留分=50/50と重質留分の原料当たり 5967				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件1				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6670	6756	6782	6683	6375
オクタンバーレル増加率	703	789	815	716	408

20

原料 オクタンバーレル	ライトナフサ/軽質留分=50/50と重質留分の原料当たり 5967				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6657	6744	6769	6671	6362
オクタンバーレル増加率	690	777	802	704	395

【 0 0 4 5 】

実施例 3

図 3 に示す実施態様に対応するベンチ装置により、実施例 1 で用いたと同様の石化ラフィネートを使用して以下のように操作して高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートを作製した。

実施例 1 で得たと同様の石化ラフィネートの軽質留分を実施例 1 と同様の異性化触媒を用い、実施例 1 と同様の反応条件で異性化処理した。

上記石化ラフィネート軽質留分の異性化処理の結果（異性化ガソリンの性状）は、表 2 に示すとおりであり、異性化反応の結果、生成油のオクタン価は 70.4 ~ 76.0 であり、その時の液収率は 98.8 ~ 93.1 % であった。

次に、実施例 1 で得られたと同様の石化ラフィネートの重質留分に、表 10 に示す性状を有する脱硫処理された脱硫ヘビーナフサを、重質留分/脱硫ヘビーナフサ比（質量比）を 10/90 と 50/50 の比率で混合して、石化ラフィネート重質留分と脱硫ヘビーナフサの混合物を得た。この得られた混合物の性状を、原料の脱硫ヘビーナフサの性状と共に、表 10 に示す。

【 0 0 4 6 】

30

40

【表 10】

表10

	原料	原料1	原料2
脱硫ヘビーナフサ混合率	100	90	50
重質留分混合率	—	10	50
密度 15°C、g/cm ³	0.725	0.723	0.707
窒素分 質量ppm	<1	<1	<1
硫黄分 質量ppm	<1	<1	<1
蒸留性状			
IBP °C	48.5	—	—
5% °C	77.5	—	—
10% °C	85.0	—	—
20% °C	92.0	—	—
30% °C	97.0	—	—
40% °C	101.0	—	—
50% °C	104.5	—	—
60% °C	108.0	—	—
70% °C	112.0	—	—
80% °C	117.0	—	—
90% °C	123.5	—	—
95% °C	130.0	—	—
97% °C	137.5	—	—
EP °C	145.0	—	—
PONA分析			
n-パラフィン 容量%	34.5	32.6	14.8
イソパラフィン 容量%	35.3	37.8	60.5
オレフィン 容量%	0.0	0.2	1.5
ナフテン 容量%	21.6	21.6	21.4
アロマ 容量%	8.5	7.9	1.8
炭素分布			
C1-C4 容量%	0.0	0.0	0.0
C5 容量%	0.6	0.6	0.1
C6 容量%	15.3	15.4	15.9
C7 容量%	43.6	47.2	80.1
C8 容量%	33.5	30.7	3.9
C9+ 容量%	6.9	6.3	0.1
計算オクタン価(ROK)	42.3	43.8	58.5

【0047】

上記石化ラフィネート重質留分と脱硫処理されたヘビーナフサとの混合物の接触改質処理を、反応温度を505、510としたこと以外は実施例1と同様の条件で接触改質処理を行った。

石化ラフィネート重質留分とヘビーナフサを混合した原料を接触改質処理した結果（改質ガソリンの性状）を表11に示す。その結果、石化ラフィネート重質留分/脱硫ヘビーナフサ混合比率が10/90の場合では、オクタン価が93.3、液収率71.5%、当該比率が50/50の場合では、オクタン価93.0、液収率65.8%であった。

【0048】

10

20

30

40

【表 1 1】

表11

ナフサブレンドの接触改質結果

	条件1	条件2
重質留分/ヘビーナフサ比	10/90	50/50
反応温度(°C)	505	510
密度 15°C, g/cm ³	0.779	0.772
炭素分布(容量%)		
C1-C2	9.3	11.6
LPG	19.1	22.6
C5	9.2	10.2
C6	15.9	15.5
C7	27.5	28.5
C8	15.1	9.3
C9+	3.9	2.4
計算オクタン価(RON)	93.3	93.0
液収率(質量%)	71.5	65.8

10

【 0 0 4 9 】

その結果、目的の石化ラフィネートのオクタン価は、軽質留分では51.4から70.4~76.0へと約19~24.6向上し、石化ラフィネートの重質留分では、石化ラフィネート重質留分/脱硫ヘビーナフサ混合比率が10/90の場合は、オクタン価が43.8から93.3へ向上し、当該比率が50/50の場合は、オクタン価58.5から93.0へ向上することが分かった。

20

以上の方法における石化ラフィネートのオクタンバーレル(原料油量を100とし、蒸留工程によってこの原料油が全て軽質留分と重質留分に2分されたと仮定したときの、生成油量(原料油量)と生成油(原料油)のオクタン価の積、ここで生成油とは、異性化ガソリンと改質ガソリンである)を算出した結果を表12に示す。これらの結果から本発明方法を用いることによりオクタンバーレルは約950~2240向上していることが分かった。

30

異性化処理を行った石化ラフィネート軽質留分、及び接触改質処理を行った石化ラフィネート重質留分と脱硫ヘビーナフサ混合物は、それぞれ高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートが得られた。

【 0 0 5 0 】

【表 1 2】

表12

実施例3の結果

原料	軽質留分と重質留分/ヘビーナフサ=10/90の原料当たり 4475				
オクタンバーレル	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
異性化処理条件	条件1				
接触改質処理条件	条件1				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6702	6712	6716	6716	6693
オクタンバーレル増加率	2227	2238	2241	2241	2218

10

原料	軽質留分と重質留分/ヘビーナフサ=50/50の原料当たり 4475				
オクタンバーレル	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
異性化処理条件	条件2				
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6193	6203	6207	6207	6184
オクタンバーレル増加率	967	977	981	980	958

【 0 0 5 1 】

実施例 4

図 4 に示す実施態様に対応するベンチ装置により、実施例 1 で用いたと同様の石化ラフィネートを使用して以下のように操作して高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートを作製した。

20

実施例 1 で得たと同様の石化ラフィネートの軽質留分に、表 5 に示す性状を有する脱硫処理された脱硫ライトナフサを、軽質留分/脱硫ライトナフサ比(質量比)を 35/65 と 50/50 の比率で混合して、石化ラフィネート軽質留分と脱硫ライトナフサの混合物を得た。この得られた混合物の性状を表 6 に示す。

上記得られた石化ラフィネート軽質分と脱硫ライトナフサの混合物を、実施例 1 と同様の異性化触媒を用い、実施例 1 と同様の反応条件で異性化処理した。その結果(異性化ガソリンの性状)は、石化ラフィネート軽質留分/脱硫ライトナフサ混合比率が 50/50 の場合については表 7 に、当該混合比率が 35/65 の場合については表 8 にそれぞれ示すとおりであった。

30

【 0 0 5 2 】

実施例 1 で得られたと同様の石化ラフィネートの重質留分に、表 10 に示す性状を有する脱硫処理された脱硫ヘビーナフサを、重質留分/脱硫ヘビーナフサ比(質量比)を 10/90 と 50/50 の比率で混合して、石化ラフィネート重質留分と脱硫ヘビーナフサの混合物を得た。この得られた混合物の性状は、表 10 に示すとおりであった。

上記石化ラフィネート重質留分と脱硫ヘビーナフサの混合物の接触改質処理を、反応温度を 505、510 とした以外は実施例 1 と同様の条件で行った。

その結果、目的の石化ラフィネートのオクタン価は、石化ラフィネート軽質留分/脱硫ライトナフサ混合比率が 50/50 の場合では、59.8 から 77.3 ~ 70.2 へと約オクタン価が 17 ~ 10 向上し、当該混合比率が 35/65 の場合では、63.0 から 79.2 ~ 68.7 へと約オクタン価が 16 ~ 6 向上することが分かった。また、石化ラフィネート重質留分/脱硫ヘビーナフサ混合比率が 10/90 の場合では、オクタン価が 43.8 から 93.3 へ向上し、当該比率が 50/50 の場合では、オクタン価が 58.5 から 93.0 へ向上することが分かった。

40

以上の方法における石化ラフィネートのオクタンバーレル(原料油量を 100 とし、蒸留工程によってこの原料油が全て軽質留分と重質留分に 2 分されたと仮定したときの、生成油量(原料油量)と生成油(原料油)のオクタン価の積、ここで生成油とは、異性化ガソリンと改質ガソリンである)を算出した結果を表 13 に示す。これらの結果から本発明方法を用いることによりオクタンバーレルは約 680 ~ 1270 向上していることが分か

50

った。

上記異性化処理を行った石化ラフィネート軽質留分と脱硫ライトナフサの混合物、及び接触改質処理を行った石化ラフィネート重質留分と脱硫ヘビーナフサ混合物は、それぞれ高オクタン価化され、ガソリン基材として高品質の石化ラフィネートが得られた。

【 0 0 5 3 】

【表 1 3】

表13

実施例4の結果

原料	軽質留分/ライトナフサ=35/65 重質留分/ヘビーナフサ=10/90				
オクタンバーレル	4741				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件1				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	5935	5972	5985	5977	5901
オクタンバーレル増加率	1193	1230	1243	1236	1160

10

原料	軽質留分/ライトナフサ=35/65 重質留分/ヘビーナフサ=50/50				
オクタンバーレル	5674				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6455	6560	6596	6575	6360
オクタンバーレル増加率	780	885	922	901	686

20

原料	軽質留分/ライトナフサ=50/50 重質留分/ヘビーナフサ=10/90				
オクタンバーレル	4627				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	5863	5891	5900	5895	5838
オクタンバーレル増加率	1235	1263	1273	1267	1211

30

原料	軽質留分/ライトナフサ=50/50 重質留分/ヘビーナフサ=50/50				
オクタンバーレル	5494				
異性化処理条件	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
接触改質処理条件	条件2				
オクタンバーレル (異性化ガソリン+改質ガソリン)	6328	6416	6447	6429	6249
オクタンバーレル増加率	835	923	953	935	755

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

【図 1】本発明の実施態様の一例を概念的に示すプロセス・フローシートである。

40

【図 2】本発明の実施態様の他の一例を概念的に示すプロセス・フローシートである。

【図 3】本発明の実施態様の更に他の一例を概念的に示すプロセス・フローシートである。

【図 4】本発明の実施態様のなお更に他の一例を概念的に示すプロセス・フローシートである。

【符号の説明】

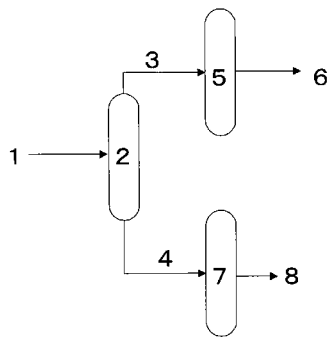
【 0 0 5 5 】

- 1：石化ラフィネート
- 2：精密蒸留装置
- 3：軽質留分

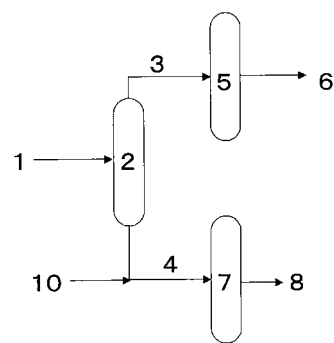
50

- 4 : 重質留分
- 5 : 異性化装置
- 6 : 異性化ガソリン
- 7 : 接触改質装置
- 8 : 改質ガソリン
- 9 : 脱硫ライトナフサ
- 10 : 脱硫ヘビーナフサ

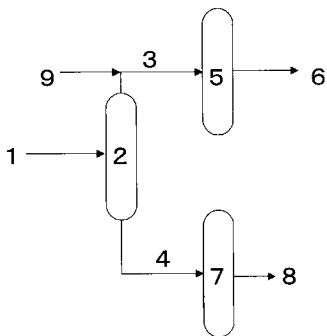
【図1】



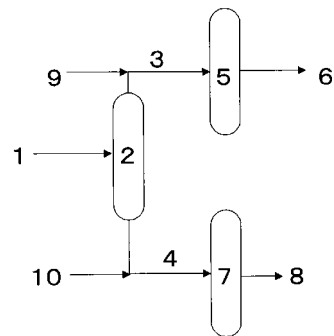
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 川上 敬士
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
- (72)発明者 千代田 範人
埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
- (72)発明者 須山 昌木
千葉県市原市五井海岸 2 コスモ石油株式会社千葉製油所内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開平 0 1 - 2 7 1 4 8 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 3 3 9 8 7 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 0 1 6 9 7 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 6 3 9 3 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 1 0 1 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 1 1 7 5 4 (J P , A)
米国特許第 4 4 5 7 8 3 2 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0