

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854075号
(P4854075)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

C10G 25/00 (2006.01)

F1

C10G 25/00

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-177418 (P2006-177418)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成18年6月28日 (2006.6.28)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
(65) 公開番号	特開2008-7579 (P2008-7579A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成20年1月17日 (2008.1.17)	(74) 代理人	110000774
審査請求日	平成21年4月9日 (2009.4.9)		特許業務法人 もえぎ特許事務所
		(74) 代理人	100133905
			弁理士 石井 良夫
		(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
		(74) 代理人	100090941
			弁理士 藤野 清也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低硫黄軽油基材の製造方法及び該超低硫黄軽油基材を含む超低硫黄軽油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄分が2～50質量ppm、多環芳香族の含有量が4容量%以下の低硫黄軽油留分を、水素共存下で、亜鉛と他の金属を含み、他の金属が、銅、ニッケル、コバルト及び鉄から選ばれる少なくとも1種の金属である硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と、反応温度100～500、水素圧力0.5～1.0MPa、LHSV1～50hr⁻¹、水素/油供給比1.0～1.000NL/Lの条件で接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を得ることを特徴とする超低硫黄軽油基材の製造方法。

【請求項2】

超低硫黄軽油基材中の多環芳香族の含有量が3容量%以下である請求項1に記載の超低硫黄軽油基材の製造方法。

【請求項3】

低硫黄軽油留分中のアルキルジベンゾチオフェン類の全硫黄分に占める割合が70質量%以上である請求項1又は2に記載の超低硫黄軽油基材の製造方法。

【請求項4】

硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤が、亜鉛及びニッケルを含むものである請求項1に記載の超低硫黄軽油基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄分を1質量ppm以下に低減した超低硫黄軽油基材の製造方法及び超低硫黄軽油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大気環境改善のために、軽油の品質規制値が世界的に厳しくなる傾向にある。特に、軽油中の硫黄分はディーゼル車の排気ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物(NO_x)還元触媒、連続再生式ディーゼル排気微粒子除去フィルター等の後処理装置の耐久性に影響を及ぼす懸念があり、軽油の低硫黄化が要請されている。したがって、軽油中の硫黄分は低減すればするほど、排気ガス中の硫酸塩の生成を抑え、窒素酸化物還元触媒の劣化を抑制し、また後処理触媒上での粒子状物質の生成を低減して窒素酸化物及び粒子状物質の排出抑制が期待できる。

10

【0003】

このような状況下で、軽油中の硫黄分を大幅に除去する超深度脱硫技術の開発が進められている。軽油中の硫黄分の低減化技術としては、通常、水素化脱硫の運転条件をより脱硫が進みやすい条件にすること、例えば、反応温度を上げることや液空間速度(LHSV)を下げることで等が考えられる。しかし、反応温度を上げると、触媒上に炭素質が析出して触媒の活性が急速に低下し、またLHSVを下げると、脱硫能は向上するものの、精製処理能力が低下するため設備の規模を拡張する必要が生じる。さらに、運転条件を過酷にすると芳香族の水素化反応が過度に進行し、多量の水素消費を伴い、製造コストが高くなるため好ましくない。

20

【0004】

また、硫黄分が5~10質量ppmの水素化精製油を水素化触媒の存在下で深度水素化処理して、硫黄分を5質量ppm以下の深度水素化精製軽油を得、この深度水素化精製軽油と未精製油及び/又は水素化精製油を原料とし、水素化精製触媒の存在下に硫黄分5質量ppm以下、全芳香族分が3~12容量%或いは10容量%以下の軽油組成物を製造する方法が、開示されている(特許文献1及び2)。しかし、この方法は深度水素化処理において、2~10MPaという高圧水素存在下で反応を行うことや、 $0.1\sim 2\text{hr}^{-1}$ という低いLHSVが必要であるため大きな反応器を要することや、芳香族分をほとんど水素化してしまうため水素消費量がかなり大きいことから、経済的な製造といった観点からは問題がある。また、全芳香族分が12容量%以下まで低減されているために密度が低下し、発熱量が低減するため燃費の悪化や出力低下が起こり、さらには、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響により、燃料の漏れ(リーク)等も懸念される。

30

【0005】

これに対して、本出願人は、先に吸着脱硫によって芳香族分をほとんど減らすことなく軽油中の硫黄分を10質量ppm以下に低減する方法を提案した(特許文献3)。しかし、この吸着脱硫では硫黄を取り込む能力が低く、長期間にわたって運転を行う場合には頻りに再生処理を行う必要があり経済的ではない。

縮合環のヘテロ化合物を含む石油又は化学ストリームから選択されるストリームを、水素化脱硫触媒を含む反応域と硫化水素吸収剤物質を含む反応域によって芳香族飽和に好ましい条件で脱硫する方法が開示されている(特許文献4)。しかしこの方法では芳香族飽和に伴う水素消費が著しく、製造コストが高くなり好ましくない。

40

【特許文献1】特開2004-269683号公報

【特許文献2】特開2004-269685号公報

【特許文献3】国際公開第03/097771号公報

【特許文献4】特表2003-508580号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題を解決するもので、比較的マイルドな条件で水素の消費を大きく増

50

やすことなく、しかも芳香族分を著しく減少させることなく、硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を製造する方法を提供し、さらに発熱量が高く、燃費や出力に優れ、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響がなく、燃料の漏れを生じない、硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意研究を進めたところ、硫黄収着機能をもった脱硫剤による脱硫処理（単に収着脱硫ということもある）において、得られる超低硫黄軽油中の硫黄分は、収着脱硫の原料である低硫黄軽油留分の性状、特に硫黄や多環芳香族の含有量に影響されることを見出し、本発明に想到した。すなわち本発明は、次のとおりの超低硫黄軽油基材の製造方法、あるいはかかる方法によって製造された超低硫黄軽油基材を含む超低硫黄軽油組成物である。

10

【0008】

本発明は、硫黄分が2～50質量ppm、多環芳香族の含有量が4容量%以下の低硫黄軽油留分を、水素共存下で硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を得る超低硫黄軽油基材の製造方法であり、該超低硫黄軽油基材中の多環芳香族の含有量が3容量%以下であること、前記低硫黄軽油留分中のアルキルジベンゾチオフェン類の全硫黄分に占める割合が70質量%以上であることが好ましい。

さらに、前記硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤が、亜鉛と他の金属を含み、他の金属が、銅、ニッケル、コバルト及び鉄から選ばれる少なくとも1種の金属であること、特に、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤が、亜鉛及びニッケルを含むことが好ましい。

20

また、本発明は、このような方法によって製造された超低硫黄軽油基材を含む硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油組成物であり、特に、多環芳香族の含有量が3容量%以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の超低硫黄軽油基材の製造方法によれば、比較的マイルドな条件で、芳香族分を著しく減少させることなく、長期間にわたって硫黄分が1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を製造することができ、しかも、水素の消費が少なくて済み、製造コストを低く押さえることができる等の格別の効果を奏する。

30

また、本発明の超低硫黄軽油組成物は、硫黄分が1質量ppm以下であるので、排気ガス中の硫黄酸化物の排出量を低減でき、また窒素酸化物還元触媒の劣化を抑制し、後処理触媒上での粒子状物質の生成を低減して窒素酸化物及び粒子状物質の排出抑制ができる等の環境負荷を低減できるとともに、芳香族分が適度に残存されていることから、発熱量が高く、自動車等の燃費や運転出力に優れ、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響がなく、燃料の漏れを生じないという格別の効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

〔硫黄収着機能をもった脱硫剤による脱硫工程〕

40

本発明の超低硫黄軽油基材の製造方法においては、低硫黄軽油留分を水素の共存下で硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させる方法（収着脱硫）を用いる。本発明に用いる上記硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤とは、有機硫黄化合物（特にアルキルジベンゾチオフェン類）中の硫黄原子を脱硫剤に固定化するとともに、有機硫黄化合物中の硫黄原子以外の炭化水素残基については、有機硫黄化合物中の炭素-硫黄結合を開裂させることによって脱硫剤から脱離させる機能をもった多孔質脱硫剤をいう。この炭化水素残基が脱離する際には、硫黄との結合が開裂した炭素に、系内に存在する水素が付加する。したがって、有機硫黄化合物から硫黄原子が除かれた炭化水素化合物が生成物として得られることになる。ただし、硫黄原子が除かれた炭化水素化合物は、さらに水素化、異性化、分解等の反応を受けた生成物を与えることがある。一方、硫黄は脱硫剤に固定化されるため、

50

水素化精製とは異なり、生成物として硫化水素などの硫黄化合物を発生しない。

【0011】

この多孔質脱硫剤は、有機硫黄化合物に対する収着機能を有するものであれば特に限定はないが、多孔質脱硫剤に含まれる金属が、亜鉛等のみでは硫化水素しか除去できず、銅、ニッケル等の他の金属でも1種だけでは有機硫黄化合物を十分に脱硫することはできない。脱硫剤への硫黄取込容量を大きくするためには第1の金属として亜鉛、第2の金属として銅、ニッケル、コバルト及び鉄から選ばれる金属が好ましい。特に好ましくは、第1の金属が亜鉛で、第2の金属がニッケルの組み合わせである。好ましい脱硫剤は、ニッケル、亜鉛などの金属成分を金属成分の合計で50～85質量%、特に60～80質量%含有する。これらの金属成分は通常酸化物または硫化物の形態で脱硫剤に含まれる。脱硫性能を向上させるためや工業的に使用するためには、さらに他の成分を添加して成形することが好ましい。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、水素雰囲気下で還元処理して用いるのが好ましい。脱硫剤の比表面積は、好ましくは30～200 m²/g、特に50～150 m²/g、さらには50～100 m²/gである。

10

【0012】

第1の金属に対する第2の金属含有量の比率(質量)は50%以下、好ましくは35%以下、特に2～20%である。第1の金属の含有量に対する第2の金属の含有量の比(質量)が50%を超えると多孔質脱硫剤の寿命が著しく短くなり好ましくない。脱硫剤総量に対する第1の金属の含有量は好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上であり、特に好ましくは60～80質量%である。脱硫剤総量に対する第2の金属の含有量は好ましくは33質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは1～10質量%である。第1の金属の含有量が30質量%未満であったり、第2の金属の含有量が33質量%を超えたりすると、多孔質脱硫剤の寿命が短くなり好ましくない。

20

【0013】

さらに、本発明に用いる脱硫剤は、ナトリウムを初めとするアルカリ金属含有量が脱硫剤総量に対して1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、さらには0.2質量%以下である。アルカリ金属が脱硫剤総量に対して1.0質量%を超えて含まれると脱硫性能が著しく低下するため好ましくない。

30

【0014】

亜鉛とニッケルを含む多孔質脱硫剤の場合、有機硫黄化合物はニッケル上で分解され、硫黄原子はまずニッケルに取り込まれる。ニッケルに取り込まれた硫黄原子は水素の存在下で亜鉛に移動する。この硫黄原子は亜鉛酸化物中の酸素原子と置き換わるため、最初ほとんど酸化物の状態であった亜鉛は反応時間が経つにつれて硫化物になっていく。亜鉛原子は必ずしもすべて脱硫剤の表面に露出しているわけではないが、表面に露出していない亜鉛酸化物中の酸素も順次硫黄に置き換わるため、亜鉛が完全に硫化物となるまで硫黄を取り込むことができる。すなわち、有機硫黄化合物が脱硫剤の表面のみに吸着する吸着脱硫の場合と比較して、収着脱硫は硫黄の取込能力が非常に高く、長寿命である。

40

【0015】

上記の多孔質脱硫剤を用いる収着脱硫処理は、固定床流通式反応装置に充填された硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤に水素と原料油とを連続的に供給して接触させる形式が好ましい。具体的な脱硫処理条件としては、温度は100～500℃が好ましく、さらには200～400℃、特に250～350℃である。反応温度が100℃未満だと、脱硫がほとんど進行しない。反応温度が500℃を超えると、多孔質脱硫剤中の金属成分がシントリングして、脱硫活性が大きく低下してしまう。脱硫処理時の水素圧力は好ましくは0.5～1.0 MPa、さらには1～5 MPa、特に2～3 MPaがよい。水素圧力が0.5 MPa未満だと、脱水素反応によって多環芳香族が増加する場合があります。脱硫が進行しにくくなってしまいます。また、水素圧力が1.0 MPaを超えると、多環芳香族だけではなく1環芳香族もかなり水素化され、水素消費量が非常に大きくなってしまいます。

50

【0016】

固定床流通式で多孔質脱硫剤と低硫黄軽油留分を接触させて収着脱硫処理を行う場合、LHSVは好ましくは $1 \sim 50 \text{ hr}^{-1}$ の範囲、さらには $2 \sim 40 \text{ hr}^{-1}$ の範囲、特に $3 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ の範囲から選ぶことが好ましい。LHSVが 1 hr^{-1} 未満だと、収着脱硫の反応器が大きくなりすぎてしまう。LHSVが 50 hr^{-1} を超えると、収着脱硫するのに十分な時間が得られない。水素/油供給比は、好ましくは $10 \sim 1,000 \text{ NL/L}$ の範囲、さらには $50 \sim 600 \text{ NL/L}$ の範囲、特に $100 \sim 500 \text{ NL/L}$ の範囲から選ぶことが好ましい。水素/油供給比が 10 NL/L 未満だと、多環芳香族がほとんど減少せず、脱硫が進行しにくくなってしまう。水素/油供給比が $1,000 \text{ NL/L}$ を超えると、水素を供給するコンプレッサーの容量が大きくなりすぎてしまう。

10

【0017】

多孔質脱硫剤による収着脱硫処理の際、共存させる水素の純度は50容量%以上、さらには80容量%以上、特に95容量%以上が好ましい。水素純度が50容量%未満であると、水素を供給する水素コンプレッサーが大きくなって好ましくない。多孔質脱硫剤による脱硫処理の際、共存させる水素中の不純物として、硫化水素や硫化カルボニル等の硫黄化合物は、多孔質脱硫剤の収着容量を低下させるので極力含まない方がよい。好ましくは、水素中の硫黄化合物の濃度は1容量%以下、さらには0.1容量%以下、特に0.01容量%以下である。

【0018】

前述の通り、本発明における硫黄収着機能を持った脱硫剤による収着脱硫処理では、水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理とは異なり、生成物として硫化水素などの硫黄化合物を発生しない。したがって、反応後の水素中の硫化水素濃度が増加することはないので、硫化水素を除去せずにそのまま再び収着脱硫処理するために共存させる水素として使用することもできるし、収着脱硫処理の前工程として好ましい水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理における水素としても使用することができる。

20

【0019】

〔低硫黄軽油留分〕

収着脱硫に処する低硫黄軽油留分は、多環芳香族分が4容量%以下であり、好ましくは3容量%以下であり、特に好ましくは2容量%以下である。この多環芳香族分はJPI-5S-49-97に規定された方法により測定されるものであり、2環芳香族炭化水素化合物と3環芳香族炭化水素化合物の合計含有量である。3環芳香族分(3環芳香族炭化水素化合物の含有量)は好ましくは1容量%以下であり、さらには0.7容量%以下である。多環ナフテン分(2環または3環の環状飽和炭化水素化合物の合計含有量)は好ましくは20容量%以下であり、さらには15容量%以下である。収着脱硫に処する低硫黄軽油留分に含まれる多環芳香族分が4容量%を超えたり、3環芳香族分が1容量%を超えたり、多環ナフテン分が20容量%を超えると、収着脱硫工程において有機硫黄化合物の脱硫が進行しにくくなり好ましくない。収着脱硫工程に供する低硫黄軽油留分に含まれる多環芳香族分が4容量%を超えていたり、3環芳香族分が1容量%を超えている場合はあらかじめこれらを低減する必要がある。その方法については特に限定しないが、多環芳香族分が少ない原料を選択する方法、水素共存下で水素化触媒と接触させて水素化する方法や、スルフォラン等の芳香族を抽出できる溶剤で多環芳香族を抽出する方法が挙げられる。

30

40

低硫黄軽油留分の硫黄分は、 $2 \sim 50$ 質量ppmであり、 $2 \sim 30$ 質量ppm、特に $2 \sim 10$ 質量ppmが好ましい。

【0020】

また、収着脱硫工程においては、反応条件によっては多環芳香族が水素化されて単環芳香族や多環ナフテンとなる。つまり、収着脱硫を行いながら多環芳香族も減じて、多環芳香族による脱硫妨害を回避することができる。本発明の超低硫黄軽油基材の製造方法において、得られる超低硫黄軽油基材の多環芳香族分は、3容量%以下とし、好ましくは2容量%以下、より好ましくは1容量%以下、特に好ましくは0.5容量%以下であり、少ないほど好ましい。ただし、多環芳香族が水素化される条件では1環芳香族も水素化される

50

可能性があるが、1環芳香族が過剰に水素化されることは、水素消費が極度に増大し、芳香族の含有量が低下してディーゼル自動車などに使うとき、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響の抑制という観点から好ましくない。なお、多環芳香族の水素化で、芳香族の含有量は大きく変化しないが、1環芳香族の水素化は、水素化した量どおりに芳香族含有量を変化させる。したがって、本発明の超低硫黄軽油基材の製造方法において、得られる超低硫黄軽油基材の1環芳香族分は、好ましくは3容量%以上であり、さらに好ましくは5容量%以上であり、特に10~20容量%である。収着脱硫工程における1環芳香族の減少量は50%以下に抑えるのが好ましく、さらには30%以下、特に10%以下である。

【0021】

収着脱硫工程に供する低硫黄軽油留分を得る方法としては、後述するように軽油留分を水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理を行うのが好ましい方法である。この水素化脱硫処理では、有機硫黄化合物のうちアルキルジベンゾチオフェン類が最も残留しやすい硫黄化合物であり、一方、収着脱硫では、水素化脱硫よりもマイルドな条件でアルキルジベンゾチオフェン類を脱硫することができる。したがって、収着脱硫工程に供する低硫黄軽油留分の全硫黄分に占めるアルキルジベンゾチオフェン類硫黄化合物の割合は、硫黄分として70質量%以上、さらには80質量%以上、特に90質量%以上であるのが好ましい。

【0022】

なお、ここでいうアルキルジベンゾチオフェン類硫黄化合物とは、2-メチルジベンゾチオフェン、2-エチルジベンゾチオフェン、2,3-ジメチルジベンゾチオフェン、2,3,4-トリメチルジベンゾチオフェン等のジベンゾチオフェン骨格にアルキル基が付いている硫黄化合物のことである。さらに、アルキルジベンゾチオフェン類の中でも、ジベンゾチオフェン骨格の4位と6位にアルキル基を持つアルキルジベンゾチオフェン類は、軽油留分の水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理において特に残留しやすい硫黄化合物であるため、低硫黄軽油留分の全硫黄分に占めるジベンゾチオフェン骨格の4位と6位にアルキル基を持つアルキルジベンゾチオフェン類硫黄化合物の割合は、硫黄分として50質量%以上、さらには70質量%以上、特に90質量%以上であるのが好ましい。ジベンゾチオフェン骨格の4位と6位にアルキル基を持つアルキルジベンゾチオフェン類硫黄化合物としては、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン、4,6-ジエチルジベンゾチオフェン、4,6,7-トリメチルジベンゾチオフェン等が挙げられる。

【0023】

〔水素化脱硫触媒による水素化脱硫〕

石油精製において、原油を蒸留して得られる軽油留分には硫黄分が通常5,000~20,000質量ppm含まれるが、これを何も処理せずに硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤による脱硫処理を行うと、多孔質脱硫剤の寿命が著しく短くなり実用に耐えない。このため、硫黄分が1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を製造する場合は多孔質脱硫剤による脱硫処理の前に、硫黄分が2~50質量ppmになるように脱硫処理するのであるが、この硫黄分が2~50質量ppmの低硫黄軽油留分を得る方法は、硫黄分がこの範囲に入ればどんな方法で行っても良いが、水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理が好ましい方法である。この水素化脱硫処理により、多環芳香族分を低減することもできる。

【0024】

この水素化脱硫処理に用いる水素化脱硫触媒としては、周期律表第6族の元素と第9族及び/又は第10族の元素を含む触媒が好適に用いられる。周期律表第6族の元素としてはモリブデン、タングステン、第9族の元素としてはコバルト、第10族の元素としてはニッケルが特に好ましい。これら周期律表第6族の元素と第9族及び/又は第10族の元素は、無機多孔質酸化物担体に担持して用いられることが好ましい。無機多孔質酸化物担体としては、周期律表第2、第4、第13、及び第14族の元素の酸化物を用いることができる。このうちでも、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、カルシア等が好適であり、これらは単独或いは2種類以上を組み合わせると良い。特に、アルミナ(、、等の各結晶構造を有するもの)、シリカ-アルミナ、シリカ

10

20

30

40

50

、アルミナ - マグネシア、シリカ - マグネシア、アルミナ - シリカ - マグネシアが好ましい。なお、ここで周期律表は I U P A C、1990年勧告による。

【0025】

上記無機多孔質酸化物担体は、共沈法や混練法等により無機含水酸化物を製造し、これを成形した後、乾燥・焼成を行う方法により、簡便に調製できる。

金属成分等の担持は、通常用いられるスプレー含浸法や浸漬法等で行うことが好適であり、無機多孔質酸化物担体の吸水率に相当する溶液を含浸させるポアフィリング法が特に好ましい。金属の担持状態を制御するために、有機化合物又は有機塩類等を金属担持液に共存させるとよい。金属成分等を含む溶液を含浸したのち50～180、好ましくは80～150の温度範囲で、10分～24時間乾燥し、さらに金属成分等をより多く担持するのために、乾燥と担持とを繰り返して行ってもよい。所望の金属成分を所望量含浸させた後、乾燥して得られる乾燥物を焼成処理することによって水素化処理触媒前駆体が製造される。この焼成処理は、好ましくは400～600、特に450～580の温度範囲で行われ、焼成温度までの昇温時間は10～240分、焼成温度での保持時間は1～240分が好適である。

10

【0026】

上記水素化脱硫触媒前駆体は、硫化処理することによって、水素化脱硫触媒としての活性点を発現する。通常、硫化処理は、水素化処理触媒前駆体を水素化脱硫処理に用いる反応装置内に充填した後に行われる。この硫化処理は、硫化剤を水素化処理触媒前駆体が充填された反応装置内に通しながら徐々に昇温して行いが、最終的な硫化処理温度は450

20

以下、好ましくは100～400である。常圧あるいはそれ以上の水素分圧の水素雰囲気下、硫化剤として直留軽油留分などの硫黄化合物を含む石油留出物、石油留出物もしくは脱硫された石油留出物などに硫黄化合物を添加したもの、あるいは硫化水素を用いて行う。石油留出物などに硫黄化合物を添加して用いる場合、この硫黄化合物は、硫化処理条件下で分解して硫化水素に転化し得るものであれば特に限定はないが、好ましくは、チオール類、二硫化炭素、チオフエン類、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド及び種々のポリスルフィド類である。水素化処理触媒前駆体を反応装置に充填した後、硫化処理を開始する前に、水素化処理触媒前駆体に付着した水分を除去するための乾燥処理を行ってもよい。この乾燥処理は、水素又は不活性ガスの雰囲気下で、常圧あるいはそれ以上の圧力でガスを流通させ、常温～220、好ましくは100～200で行う。

30

【0027】

水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理における反応装置は、バッチ式、流通式、固定床式、流動床式等、反応形式に特に制限はないが、固定床流通式反応装置に充填された水素化処理触媒に水素と原料油とを連続的に供給して接触させる形式が好ましい。水素化脱硫処理の好ましい反応条件は、反応温度が200～450、特に250～400、水素圧力が2～10MPa、特に3～8MPa、水素/油供給比が100～1000NL/L、特に100～500NL/L、LHSVが0.1～5hr⁻¹、特に0.5～2hr⁻¹である。上述の低硫黄軽油留分を得るための水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理でも、脱硫と同時に多環芳香族もある程度水素化されその量が減少するので、多環芳香族量が4容量%以下になるよう反応条件を設定するという方法でもよい。水素化脱硫は、収着脱硫よりも厳しい反応条件で通常行われる。水素化脱硫処理における水素圧力に対する収着脱硫工程における水素圧力の比は0.1～1が好ましくは、さらには0.2～0.8、特に0.3～0.7である。水素化脱硫処理におけるLHSVに対する収着脱硫工程におけるLHSVの比は2～50が好ましく、さらには3～20、特に4～10である。

40

【0028】

水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理によって生成した低硫黄軽油には、脱硫によって生成した硫化水素が溶存しており、その後続く多孔質脱硫剤による脱硫処理において多孔質脱硫剤の硫黄収着容量を損なうことがないように、好ましくは硫化水素を多孔質脱硫剤による脱硫処理の前に極力取り除く。硫化水素除去方法については、特に限定しないが、

50

硫化水素を含まないガスやスチーム注入によるストリッピング、精留、吸着剤による除去等を単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。収着脱硫工程にかける低硫黄軽油留分中の硫化水素含有量は硫黄分として5質量ppm以下が好ましく、さらには1質量ppm以下、特に0.5質量ppm以下である。

【0029】

〔軽油留分〕

本発明の超低硫黄軽油基材の製造方法に用いる低硫黄軽油留分を製造するための原料となる軽油留分は、好ましくは、硫黄分が0.5質量%以上のもので、通常、硫黄分が0.5~5質量%、特に1~2質量%であり、窒素分が50質量ppm以上、特に80~500質量ppmであり、密度(15℃)が0.80~0.90g/cm³であり、50容量%留出温度が250~320℃、特に260~310℃であり、70容量%留出温度が280~340℃、特に290~330℃であり、90容量%留出温度が310~370℃、特に320~360℃であり、95容量%留出温度が320~390℃、特に330~380℃である。

10

【0030】

この軽油留分としては、原油を蒸留して得られた直留軽油留分を用いることが好ましい。直留軽油留分単独で用いてもよいが、熱分解油や接触分解油などの分解軽油留分を直留軽油留分に混合した混合軽油留分でもよい。この場合、分解軽油留分5~45容量%、特に15~35容量%を、直留軽油留分95~55容量%、特に85~65容量%と混合することが好ましい。さらには、軽油相当の留分であれば他のプロセス油も、原料となる軽油留分に混合することができる。直留軽油留分は、原油を常圧蒸留して得られ、およそ10容量%留出温度が200~290℃、50容量%留出温度が260~320℃、90容量%留出温度が300~370℃である。

20

【0031】

熱分解油とは、重質油留分に熱を加えて、ラジカル反応を主体にした分解反応により得られる軽質留分油で、例えば、ディレードコーキング法、ビスプレーキング法あるいはフルードコーキング法等により得られる留分をいう。これらの留分は得られる全留分を熱分解油として用いてもよいが、留出温度が150~520℃の範囲内にある留分を用いることが好適である。

【0032】

接触分解油としては、中間留分や重質留分、特に減圧軽油留分や常圧蒸留残油等をゼオライト系触媒等と接触分解する際に得られる留分が挙げられ、特に高オクタン価ガソリン製造を目的とした流動接触分解装置において副生する分解軽油留分が好ましい。この留分は、一般に、沸点が相対的に低い軽質接触分解油と沸点が相対的に高い重質接触分解油とが別々に採取されている。本発明においては、これらの留分のいずれをも用いることができるが、前者の軽質接触分解油、いわゆるライトサイクルオイル(LCO)を用いることが好ましい。このLCOは、一般に、10容量%留出温度が200~250℃、50容量%留出温度が250~290℃、90容量%留出温度が300~355℃の範囲内にある。また、重質接触分解油、いわゆるヘビーサイクルオイル(HCO)は、10容量%留出温度が280~340℃、50容量%留出温度が390~420℃、90容量%留出温度が450℃以上にある。

30

なお、LCOは多環芳香族分を多く含むため、原料となる軽油留分に占めるLCOの比率が多いと水素化脱硫処理等を行って得られる低硫黄軽油留分に多環芳香族が多く含まれてしまう。したがって、原料となる軽油留分に占めるLCOの比率は50容量%以下が好ましく、特に30容量%以下であり、さらには20容量%以下である。

【0033】

〔超低硫黄軽油基材〕

本発明において、超低硫黄軽油基材は、特定の硫黄分、芳香族含有量を有する低硫黄軽油留分を、水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させ脱硫して得ることができる。超低硫黄軽油基材の硫黄分は、1質量ppm以下とし、好ましくは0.8質

50

量 ppm以下、より好ましくは0.5質量ppm以下であり、少ないほど好ましい。このため収着脱硫工程に供する低硫黄軽油留分は、硫黄分が2~50質量ppm、好ましくは2~30質量ppm、特に2~10質量ppmである。

【0034】

〔超低硫黄軽油組成物〕

本発明の超低硫黄軽油組成物は、超低硫黄軽油基材を含む、硫黄分が1質量ppm以下のものである。超低硫黄軽油基材は50容量%以上、特に80容量%以上含むことが好ましいが、超低硫黄軽油基材をそのまま超低硫黄軽油組成物としてもよい。また、本発明の超低硫黄軽油組成物は、その硫黄分、芳香族分、蒸留性状、密度(15)、真発熱量などの物性が後述の条件を満たすならば、他の基材を混合してもよい。他の基材としては、直留灯油、熱分解灯油、接触分解灯油などや、それらを水素化脱硫触媒によって水素化脱硫した水素化脱硫油、さらに脱硫して硫黄分を10質量ppm以下にした超低硫黄灯油、減圧軽油を水素化分解して得られる水素化分解灯油及び水素化分解軽油、天然ガスやアスファルト分等を化学合成させて得られる合成灯油及び合成軽油などが挙げられる。

10

【0035】

本発明の超低硫黄軽油組成物は、硫黄分が1質量ppm以下である。この硫黄分はASTM D 5453(紫外蛍光法)に規定された方法により測定されるものである。

【0036】

芳香族分は好ましくは10~25容量%で、さらに好ましくは10~20容量%であり、特に好ましくは13~18容量%がよい。芳香族分が10容量%未満であると発熱量が低下し、燃費が低下するので好ましくない。芳香族分が25容量%以上であるとエンジンから排出される粒子状物質の量が増え好ましくない。芳香族分のうち、多環芳香族分については、3容量%以下が好ましく、より好ましくは2容量%以下、さらには1容量%以下、特に0.5容量%以下がよい。多環芳香族が3容量%を超えると、エンジンから排出される粒子状物質の量が増え好ましくない。

20

【0037】

蒸留性状における50容量%留出温度が好ましくは250~320、特に260~310であり、70容量%留出温度が好ましくは280~340、特に290~330であり、90容量%留出温度が好ましくは310~370、特に320~360であり、95容量%留出温度が好ましくは320~390、特に330~380である。95容量%留出温度が390を超えるとエンジンから排出される粒子状物質の量が増え好ましくない。この蒸留性状はJIS K 2254に規定された方法により測定されるものである。

30

【0038】

15における密度は0.80~0.87g/cm³が好ましく、0.82~0.86g/cm³がさらに好ましく、0.83~0.85g/cm³が特に好ましい。15における密度が0.80g/cm³未満であると発熱量が低下し燃費及び加速性の悪化を招くので好ましくない。15における密度が0.87g/cm³を超えると、排出ガスの粒子状物質濃度が増加し好ましくない。この15における密度はJIS K 2249に規定された方法により測定されるものである。

40

【0039】

真発熱量は34.5MJ/L以上が好ましく、さらには35MJ/L以上である。真発熱量が34.5MJ/L未満であると出力低下を招くので好ましくない。この真発熱量はJIS K 2279に規定された方法により測定されるものである。

【0040】

30における動粘度は1.5~5.0mm²/sが好ましく、さらには2.5~5.0mm²/sが好ましい。30における動粘度が1.5mm²/s未満であると、ディーゼル車の燃料噴射量が少なくなり出力低下を引き起こすおそれがあることや、エンジンに搭載された燃料噴射ポンプの各部における潤滑性が損なわれ、好ましくない。30における動粘度が5.0mm²/sを超えると、燃料噴射システム内部の抵抗が増加して噴射

50

系が不安定化し、排出ガス中の NO_x 、粒子状物質濃度が高くなり好ましくない。この30における動粘度JIS K 2283に規定された方法により測定されるものである。

【0041】

軽油への添加剤としては、低温流動性向上剤、耐摩耗性向上剤、セタン価向上剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、腐食防止剤等の公知の燃料添加剤を添加してもよい。低温流動性向上剤としては、エチレン共重合体などを用いることができるが、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどの飽和脂肪酸のビニルエステルが好ましく用いられる。耐摩耗性向上剤としては、例えば長鎖脂肪酸（炭素数12～24）又はその脂肪酸エステルが好ましく用いられる。10～500ppm、好ましくは50～100ppmの添加量で十分に耐摩耗性が向上する。

10

【0042】

（実施例）

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0043】

（低硫黄軽油留分の調製）

まず、本発明で用いる低硫黄軽油留分を調製するための原料油となる軽油留分Dを次のようにして調製した。中東系の原油を蒸留して得られた直留軽油Aを75容量%、中東系の原油を蒸留して得られた減圧軽油留分を水素化脱硫した後に接触分解して得られた軽質接触分解油Bを5容量%、及び減圧残油を主成分とする重質油を熱分解処理して得られた熱分解油Cを20容量%混合し軽油留分Dを得た。直留軽油A、軽質接触分解油B、熱分解油C及び軽油留分Dの性状を表1に示す。

20

【0044】

【表1】

	直留軽油 A	軽質接触 分解油 B	熱分解油 C	軽油留分 D
密度 (15℃) (g/cm ³)	0.8520	0.9264	0.8598	0.8572
全硫黄分 (質量 ppm)	10500	1100	21600	12100
全窒素分 (質量 ppm)	110	250	580	210
蒸留性状 (℃)				
初留点	252.5	150.5	174.0	202.5
10容量%留出温度	282.0	222.0	204.5	263.5
50容量%留出温度	306.0	264.5	268.5	300.5
90容量%留出温度	337.0	314.0	340.0	339.5
終点	350.5	334.0	372.5	364.0

30

40

【0045】

担持法にて調製した水素化脱硫触媒CoMo/アルミナ(コバルト含有量3重量%、モリブデン含有量13重量%)とNiMo/アルミナ(ニッケル含有量3重量%、モリブデン含有量12重量%)とを容積比で1:3となるように反応管に充填した。この反応管に、前処理としてジメチルジスルフィド1重量%を含む軽油を300、5MPaで水素を流しながら通油し、硫化処理を行った。

その後、この反応管に軽油留分Dを通油し、反応温度345、水素分圧7.0MPa、LHSVが1.2hr⁻¹、水素/油供給比が440NL/Lの条件下で反応させた。流出した反応生成物から硫化水素をストリッピングして除去し低硫黄軽油留分Eを得た。

50

低硫黄軽油留分 E の性状を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

なお、本実施例において、表 1 及び表 2 に示す性状は次の方法に準拠して測定した。密度は J I S K 2 2 4 9、硫黄分は A S T M D 5 4 5 3 (紫外蛍光法)、窒素分は J I S K 2 6 0 9、蒸留性状は J I S K 2 2 5 4、動粘度は J I S K 2 2 8 3、色は J I S K 2 5 8 0 の A S T M 色試験法、及び真発熱量は J I S K 2 2 7 9 に準拠して測定した。芳香族含有量は J P I - 5 S - 4 9 - 9 7 に基づいて測定した。

【実施例 1】

【 0 0 4 7 】

硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤としてニッケル亜鉛複合酸化物を次に示す共沈法によって調製した。炭酸ナトリウム 1 0 6 g を水に溶かした溶液を 6 0 ℃ に加温し、これに硝酸亜鉛六水和物 2 1 4 g を水に溶かした溶液に硝酸ニッケル六水和物 2 3 g を加えたものを滴下した。得られた沈殿物をろ過した後、水で洗浄した。その後、1 2 0 ℃ で 1 6 時間乾燥後、3 5 0 ℃ で 3 時間焼成しニッケル亜鉛複合酸化物 (脱硫剤 Z) を得た。脱硫剤 Z はニッケル含有量が 6 . 9 質量%、亜鉛含有量が 7 1 . 0 質量%、ナトリウム含有量が 0 . 0 1 質量%、比表面積が 5 6 m² / g であった。

10

【 0 0 4 8 】

このニッケル亜鉛複合酸化物を反応管に充填した。これに水素ガスを温度 3 0 0 ℃ にて 6 時間流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に低硫黄軽油留分 E と水素を通し、反応温度 3 0 0 ℃、水素圧力 3 . 0 M P a、L H S V 5 . 0 h r⁻¹、水素 / 油供給比 4 0 0 N L / L の条件で反応させ、通油開始から 5 0 0 時間後に超低硫黄軽油留分 F を得た。得られた超低硫黄軽油留分 F の性状を表 2 に示す。

20

【 0 0 4 9 】

【表 2】

	低硫黄 軽油留分 E	超低硫黄 軽油留分 F	超低硫黄 軽油留分 G	軽油留分 H	軽油留分 I
密度 (15℃) (g/cm ³)	0.8295	0.8277	0.8280	0.8296	0.8297
全硫黄分 (質量 ppm)	5.8	0.1	0.5	1.7	5.8
硫黄化合物の含有量 (質量 ppm)					
アルキルジベンゾチオ フェン類	5.8	0.1	0.5	1.7	5.8
4,6-ジメチルジベンゾ チオフェン	1.1	0.0	0.1	0.3	1.1
全硫黄分に占めるアルキルジベ ンゾチオフェン類の割合 (mol%)	100	100	100	100	100
全窒素分 (質量 ppm)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
動粘度 (30℃) (mm ² /s)	3.769	3.853	3.834	3.744	3.780
色 (ASTM)	L0.5	L0.5	L0.5	L1.0	L0.5
真発熱量 (MJ/L)	35.7	35.6	35.6	35.7	35.7
芳香族含有量 (容量%)	16.5	13.6	14.1	16.3	16.7
1 環芳香族	14.6	12.7	13.1	13.5	14.9
2 環芳香族	1.3	0.7	0.7	2.0	1.4
3 環芳香族	0.5	0.2	0.2	0.8	0.4
蒸留性状 (℃)					
初留点	190.0	193.0	191.5	189.0	194.5
10 容量%留出温度	222.5	220.5	219.0	218.0	221.0
50 容量%留出温度	279.0	279.0	278.0	277.0	279.0
70 容量%留出温度	303.0	302.0	301.5	302.0	302.5
90 容量%留出温度	335.0	335.0	334.5	333.5	335.5
95 容量%留出温度	350.5	349.5	349.5	343.0	347.0
終点	362.0	360.5	361.0	361.0	362.0

【0050】

この結果から明らかなように、軽油留分を、高圧の水素共存下、周期律表第6族の元素と第9族の元素を含む水素化脱硫触媒及び周期律表第6族の元素と第10族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて、硫黄分2～50質量ppm、多環芳香族分4容量%以下の低硫黄軽油留分を得る工程の後、得られた低硫黄軽油留分を水素共存下、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理することにより、硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油留分を得ることができる。

【実施例2】

【0051】

実施例1で行った実験を、全く同じ条件でさらに反応させ通油開始から5000時間後に低硫黄軽油留分Gを得た。得られた低硫黄軽油留分Gの性状を表2に示す。この結果が

ら明らかなように、長期間にわたって硫黄分 1 質量 ppm 以下の超低硫黄軽油留分を得ることができる。

【比較例 1】

【0052】

実施例 1 にて調製したニッケル亜鉛複合酸化物（ニッケル含有量 6.9 質量%、亜鉛含有量 71.0 質量%）を反応管に充填し、これに水素ガスを温度 300 にて 6 時間流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に低硫黄軽油留分 E と水素を通油し、反応温度 300、水素圧力 1.0 MPa、LHSV が 5.0 hr⁻¹、水素/油供給比が 400 NL/L の条件で反応させ、通油開始から 500 時間後に軽油留分 H を得た。得られた軽油留分 H の性状を表 2 に示す。

10

【比較例 2】

【0053】

酸化亜鉛とアルミナを 95 : 5（重量比）の割合で混合し成形した触媒を反応管に充填し、これに水素ガスを温度 300 にて 6 時間流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に低硫黄軽油留分 E と水素を通油し、反応温度 300、水素圧力 1.0 MPa、LHSV が 5.0 hr⁻¹、水素/油供給比が 400 NL/L の条件で反応させ、通油開始から 100 時間後に軽油留分 I を得た。得られた軽油留分 I の性状を表 2 に示す。

【実施例 3】

【0054】

実施例 1 にて調製したニッケル亜鉛複合酸化物（ニッケル含有量 6.9 質量%、亜鉛含有量 71.0 質量%）を反応管に充填し、これに水素ガスを温度 300 にて 6 時間流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン（ACROS 社製、純度 95% 以上）を硫黄分として 6 質量 ppm 及び多環芳香族溶剤 P-220（ジャパンエナジー製、2 環アロマ含有量 91 重量%、硫黄分 0.1 質量 ppm 以下）を多環芳香族分として 1 容量% 含まれるように調整した n-ドデカン溶液を水素とともに通油し、反応温度 300、水素圧力 1.0 MPa、LHSV が 40.0 hr⁻¹、水素/油供給比が 200 NL/L の条件で反応させた。通油開始から 50 時間後に得られた生成油の硫黄分は 0.9 質量 ppm であった。

20

【比較例 3】

【0055】

実施例 3 において P-220 の多環芳香族含有量を 5 容量% とした以外は、実施例 3 と全く同じ条件にて反応を行った。通油開始から 50 時間後に得られた生成油の硫黄分は 2.4 質量 ppm であった。

30

【比較例 4】

【0056】

実施例 3 において P-220 の代わりにフェナントレン（和光純薬特級試薬を精製して硫黄分を 0.2 質量 ppm とした）を添加して多環芳香族含有量を 1.1 容量% とした以外は、実施例 3 と全く同じ条件にて反応を行った。通油開始から 50 時間後に得られた生成油の硫黄分は 2.5 質量 ppm であった。

フロントページの続き

(72)発明者 荒木 泰博

埼玉県戸田市新首南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72)発明者 高橋 智

埼玉県戸田市新首南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 国際公開第2004/078887(WO, A1)

特開2006-104271(JP, A)

国際公開第2006/070660(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00