



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101821362 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200880111197.9

C10G 45/06 (2006.01)

(22) 申请日 2008.10.06

C10G 45/08 (2006.01)

C10L 1/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

2007-267031 2007.10.12 JP

(56) 对比文件

US 2005023192 A1, 2005.02.03,

US 5906730 A, 1999.05.25,

JP 2003327970 A, 2003.11.19,

JP 2003528942 A, 2003.09.30,

JP 2006508196 A, 2006.03.09,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068162 2008.10.06

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048041 JA 2009.04.16

审查员 赵华英

(73) 专利权人 新日本石油株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 畑中重人 岛田孝司 壹岐英

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C10G 65/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

汽油基材的制造方法及汽油

(57) 摘要

本发明的制造方法具备:第一工序,对催化裂化汽油进行氢化脱硫,以使该催化裂化汽油中所含有的烯烃的氢化率为25摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为20质量ppm以下,源自噻吩类和苯并噻吩类的硫分的含量为5质量ppm以下,且源自硫杂环戊烷类的硫分为0.1质量ppm以下;第二工序:对第一工序的生成油进一步进行氢化脱硫,以使第一工序中的烯烃的氢化率和本工序中的烯烃的氢化率的总和为30摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为10质量ppm以下、且源自硫醇类的硫分的含量为5质量ppm以下。

1. 一种汽油基材的制造方法,其特征在于,其具备以下工序:

第一工序,对催化裂化汽油进行氢化脱硫,以使该催化裂化汽油中所含有的烯烃的氢化率为 25 摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 20 质量 ppm 以下,其中,源自噻吩类和苯并噻吩类的硫分的含量为 5 质量 ppm 以下,且源自硫杂环戊烷类的硫分为 0.1 质量 ppm 以下;

第二工序,对前述第一工序的生成油进一步进行氢化脱硫,以使前述第一工序中的烯烃的氢化率和本工序中的烯烃的氢化率的总和为 30 摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 10 质量 ppm 以下,且源自硫醇类的硫分的含量为 5 质量 ppm 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,所述第一工序和第二工序中所使用的催化剂分别为包含选自钴、钼、镍、钨中的 1 种或 2 种以上的金属的催化剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,所述第一工序中所使用的催化剂为通过在载体上负载选自钴、钼、镍、钨中的 1 种或 2 种以上的金属而成的催化剂,所述载体以氧化铝为主要成分,且包含修饰该氧化铝的金属氧化物,所述金属氧化物包含选自自由碱金属、铁、铬、钴、镍、铜、锌、钇、铈及镧系金属组成的组中的至少 1 种金属成分。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,所述第一工序的反应条件为:反应温度 200 ~ 270℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV2 ~ 7h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L;所述第二工序的反应条件为:反应温度 300 ~ 350℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV10 ~ 30h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,供于所述第一工序的所述催化裂化汽油为通过蒸馏分离出了轻质馏分后的重质馏分,其沸点范围为 80 ~ 210℃,以所述催化裂化汽油的质量为基准的全部硫分的含量为 200 质量 ppm 以下。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,所述第二工序中所使用的催化剂为包含被负载于载体上的镍的催化剂。

7. 根据权利要求 3 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,所述第一工序的反应条件为:反应温度 200 ~ 270℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV2 ~ 7h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L;所述第二工序的反应条件为:反应温度 300 ~ 350℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV10 ~ 30h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L。

8. 根据权利要求 7 所述的汽油基材的制造方法,其特征在于,供于所述第一工序的所述催化裂化汽油为通过蒸馏分离出了轻质馏分后的重质馏分,其沸点范围为 80 ~ 210℃,以所述催化裂化汽油的质量为基准的全部硫分的含量为 200 质量 ppm 以下。

## 汽油基材的制造方法及汽油

### 技术领域

[0001] 本发明涉及汽油基材的制造方法及汽油。

### 背景技术

[0002] 催化裂化汽油为因含有 20 ~ 40 容量%的烯烃而辛烷值较高、成品汽油中的混合比率较大的重要的汽油混合基材。催化裂化汽油为通过采用流化催化裂化装置 (FCC) 催化裂化减压轻油或常压残油等重质石油类而制造的。在该制造工序中由于这些重质石油类所含的硫分也经受各种反应而轻质化,因而催化裂化汽油中还含有硫化物。为了将催化裂化汽油的硫分含量抑制到较低,通常,减压轻油或常压残油等的原料油经氢化脱硫后被用于催化裂化中是普遍的。这些重质油的氢化脱硫装置为高温和高压的装置,为应对环境问题而相继强化有关硫含量的规制值而谋求这些设备的新设、增设或能力强化,这带来了包括设备方面、运转方面在内的成本的大大提高,构成了很大的负担。

[0003] 另一方面,催化裂化汽油中所含有的硫化物能够在比较低温和低压的装置下进行氢化脱硫,因而若能直接对催化裂化汽油进行氢化脱硫,则不仅设备投资比较廉价,而且还具有与重质油的氢化脱硫相比运转费用降低的优点。然而,以往的技术,即在石脑油的氢化脱硫装置中对催化裂化汽油进行氢化脱硫时,存在催化裂化汽油中所含的烯烃被氢化而辛烷值降低的问题。为解决上述问题而想出了若干既能抑制催化裂化汽油的辛烷值的降低又能对催化裂化汽油进行氢化脱硫的技术。提出了如下的方法,例如,通过蒸馏原料油而将轻质馏分和重质馏分分开并分别在各自的条件下进行氢化脱硫的技术(例如参照下述专利文献 1。);使用控制了钨和钴的负载量及载体的表面积的催化剂的方法(例如参照下述专利文献 2。);通过与沸石催化剂组合而防止辛烷值的降低的方法(例如参照下述专利文献 3。);使用实施了一定的前处理的催化剂的方法(参照下述专利文献 4。)等。此外,作为硫分含量低的汽油的制造方法,提出了包括不饱和含硫化合物的氢化工序和饱和含硫化合物的裂解工序的汽油的制造方法(参照下述专利文献 5。)。然而,这些方法适用于硫分高的催化裂化汽油的处理中,但不适用于制造极低硫分含量的汽油的方法中。

[0004] 另一方面,最近,对进一步降低硫分含量的所谓无硫汽油的必要性进行了讨论。稀混合气式发动机(lean burn engine)或直喷式发动机的能量转换效率高,可谓有助于降低二氧化碳排出量。然而,存在由于这些发动机在空气/燃料的比率高的区域内进行燃烧因而 $\text{NO}_x$ 的产量增加,以往的废气净化催化剂不能有效发挥作用的问题。因此,对在这些发动机中应用 $\text{NO}_x$ 型的催化剂作为废气净化催化剂进行了研究,根据 TOYOTATECHNICAL REVIEW 50 卷 2 号 28 ~ 33 页(2000 年 12 月)的记载,揭示了若成品汽油中的硫分浓度为 8 质量 ppm 以下,则催化剂的失活在可允许的范围内, $\text{NO}_x$ 型催化剂是能够适用的。上述以往的汽油脱硫技术为有关催化裂化汽油的氢化脱硫而给予了一定启示的技术,但并未达到能够提供 8 质量 ppm 以下之类的极低硫分含量的成品汽油的水准。虽然下述非专利文献 1 中公开了将硫分含量脱硫至 8 质量 ppm 的结果,但道路辛烷值(研究法辛烷值和马达法辛烷值的平均值)与脱硫处理前相比降低 3.8,很难称之为实用的技术。

[0005] 为了达成上述的成品汽油的硫分含量为 8 质量 ppm 以下,需要将作为构成该成品汽油的基材之一的催化裂化汽油的硫分含量控制在 10 质量 ppm 左右以下,该制造技术的开发有望成为无硫汽油的制造、供给的关键技术。

[0006] 专利文献 1 :美国专利 4990242 号公报

[0007] 专利文献 2 :日本特表 2000-505358 号公报

[0008] 专利文献 3 :美国专利 5352354 号公报

[0009] 专利文献 4 :美国专利 4149965 号公报

[0010] 专利文献 5 :日本特开 2000-239668 号公报

[0011] 非专利文献 1 :NPRA Annual Meeting, AM-00-11 (2000)

## 发明内容

### [0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于提供一种汽油基材的制造方法及含有所得汽油基材的汽油。其中,所述汽油基材的制造方法是通过将辛烷值的降低抑制到不构成实用上问题的程度而对催化裂化汽油进行氢化脱硫,且硫分含量为 10 质量 ppm 以下可作为无硫汽油。另外,以氢化脱硫处理前的催化裂化汽油作为基准,关于伴随氢化脱硫的辛烷值的降低,研究法辛烷值的降低幅度优选为 1 左右以下。其原因在于,若前述降低幅度为 1 左右以下,则可通过利用制造作为其他汽油基材的改性汽油的转化炉的运转温度的上升来提高辛烷值,从而进行补偿。

### [0014] 用于解决问题的方案

[0015] 为了解决上述问题,本发明人等对有关构成原料的催化裂化汽油中所含有的硫化化合物的结构、脱硫反应的机理、及与它们相对应的各氢化脱硫催化剂适合与否等反复进行了深入的研究,结果完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供了一种汽油基材的制造方法,其特征在于,其具备以下工序:第一工序,对催化裂化汽油进行氢化脱硫,以使该催化裂化汽油中所含烯烃的氢化率为 25 摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 20 质量 ppm 以下,其中,源自噻吩类和苯并噻吩类的硫分的含量为 5 质量 ppm 以下,且源自硫杂环戊烷类的硫分为 0.1 质量 ppm 以下;第二工序,对前述第一工序的生成油进一步进行氢化脱硫,使得前述第一工序中的烯烃的氢化率和本工序中的烯烃的氢化率的总和为 30 摩尔%以下,以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 10 质量 ppm 以下,且源自硫醇类的硫分的含量为 5 质量 ppm 以下。

[0017] 本发明中所述“催化裂化汽油”是指,通过采用 FCC 裂解重质石油类而制造的汽油馏分,其被称为沸点区域约为 30 ~ 210°C 的范围的 FCC 汽油。

[0018] 此外,各成分的分析按以下记载的方法进行。全部硫分含量的测定通过电量滴定法来进行分析,源自各硫化化合物的硫分浓度通过 GC-SCD 法 (Sulfur Chemiluminescence Detector, 硫化学发光检测器) 来进行分析,生成油中的硫化化合物和烃成分的定性通过 GC-MS 法来进行分析。

[0019] 本发明中所述的第一工序和第二工序中所使用的催化剂,分别优选为包含选自钴、钼、镍、钨中的 1 种或 2 种以上的金属的催化剂。

[0020] 进而,第一工序中所使用的催化剂优选为通过在载体上负载选自钴、钼、镍、钨中

的 1 种或 2 种以上的金属而成的催化剂,所述载体以氧化铝为主要成分,且包含修饰该氧化铝的金属氧化物,所述金属氧化物包含选自碱金属、铁、铬、钴、镍、铜、锌、钇、铈及镧系金属组成的组中的至少 1 种金属成分。

[0021] 此外,第一工序的反应条件优选为:反应温度 200 ~ 270℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV(液体体积时空速度)2 ~ 7h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L;所述第二工序的反应条件优选为:反应温度 300 ~ 350℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV10 ~ 30h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L。

[0022] 此外,供于第一工序的所述催化裂化汽油优选为通过蒸馏分离出了轻质馏分后的重质馏分,其沸点范围为 80 ~ 210℃,以所述催化裂化汽油的质量为基准的全部硫分的含量为 200 质量 ppm 以下。

[0023] 此外,第二工序中所使用的催化剂优选为包含被负载于载体上的镍的催化剂。

[0024] 此外,本发明提供了一种汽油,其特征在于,其含有通过上述本发明的制造方法而得到的汽油基材。

#### [0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,能够高效地制造可抑制辛烷值的降低、硫分含量为 10 质量 ppm 以下的低硫分汽油基材,所得的汽油基材可以作为无硫汽油的基材来使用。本发明的制造方法,在使通过以往的技术无法达成的、10 质量 ppm 以下的极低硫分含量的汽油基材的制造成为可能的这方面,具有划时代的意义。

#### 具体实施方式

[0027] 本发明的汽油基材的制造方法中使用的原料催化裂化汽油没有特别的限制,通常为沸点区域约为 30 ~ 210℃的范围的催化裂化汽油。由于分馏催化裂化汽油而得到的轻质馏分中不怎么含有硫分,因此,通过分馏分离轻质馏分,仅对含有大量硫分的重质馏分进行脱硫时,效率比较高。此时,重质馏分的沸点区域最优选大约 80 ~ 210℃的范围。

[0028] 对于使用的催化裂化汽油的硫分含量没有特别的限制,若以催化裂化汽油的质量为基准,为 1000 质量 ppm 以下,优选为 700 质量 ppm 以下,进一步优选为 500ppm 以下,特别优选为 200 质量 ppm 以下,则抑制了由氢化脱硫时并发的烯烃氢化而引起的辛烷值的降低,并且更易于制造硫分含量 10 质量 ppm 以下的汽油基材。以催化裂化汽油的重质馏分为原料时,其硫分含量也优选与前述相同。

[0029] 在本发明的制造方法中所述的第一工序中,催化裂化汽油中所含烯烃的氢化率为 25 摩尔%以下,优选为 20 摩尔%以下。烯烃的氢化率超过 25 摩尔%时,经第二工序而得到的生成油的辛烷值大大降低,不适合作为汽油基材。另外,由通过气相色谱法和 GC-MS 法进行分析、定量的原料催化裂化汽油中和生成油中所含有的烯烃含量,可以算出烯烃的氢化率,可以通过下述式来进行定义:

[0030] 烯烃氢化率(%) = 100 × (1 - (生成油中的烯烃的摩尔数 / 原料中的烯烃的摩尔数))

[0031] 此外,在本发明的制造方法中所述的第一工序中,生成油中含有的、以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 20 质量 ppm 以下,源自噻吩类和苯并噻吩类的硫分的含量为 5 质量 ppm 以下,源自硫杂环戊烷类(包括苯并硫杂环戊烷类)的硫分的含量为 0.1 质量

ppm。在它们的各硫分含量超过各自的前述上限时,经第二工序而得到的生成油中所含有的全部硫分含量难以控制在 10 质量 ppm 以下。另外,在本发明的制造方法中所述的第二工序中,硫杂环戊烷类、苯并硫杂环戊烷类由于再转化成噻吩类和苯并噻吩类而变得难以进行脱硫,并且硫醇类的生成也构成了脱硫率降低的主要因素。此外,源自前述第一工序的生成油中所含有的硫醇类的硫分的含量优选为 20 质量 ppm 以下。

[0032] 本发明的制造方法中所述的第二工序中的烯烃的氢化率满足如下必要条件:第一工序中的烯烃的氢化率与本工序中的烯烃的氢化率的总和为 30 摩尔%以下,优选为 25 摩尔%以下。当该氢化率的总和超过 30 摩尔%时,所得到的生成油的辛烷值大大降低,作为汽油基材不优选。

[0033] 此外,本发明的制造方法中所述的第二工序的生成油中含有的、以生成油的质量为基准的全部硫分的含量为 10 质量 ppm 以下。其中源自第二工序的生成油中所含有的硫醇类的硫分含量为 5 质量 ppm 以下,优选为 3 质量 ppm 以下。

[0034] 本发明的制造方法中所述的第一工序和第二工序中所使用的催化剂,可以分别使用含有选自钴、钼、镍、钨中的 1 种或 2 种以上的金属的催化剂。通常这些金属负载于多孔氧化铝等载体上,以硫化物状态呈现出活性。或者,也可以通过将由金属盐通过共沉淀法等调制的催化剂还原来使用。

[0035] 本发明的制造方法中所述的第一工序和第二工序中,可以使用相同的催化剂,但为了更好地发挥性能优选在各个工序中使用不同的催化剂。作为第一工序中所使用的催化剂,优选对烯烃和噻吩类的氢化活性低的催化剂。烯烃的氢化的抑制与辛烷值的维持相关。前述专利文献 5 中,作为工序 a 使用不饱和含硫化合物的氢化活性高的催化剂,但该方法适用于硫分高的催化裂化汽油的处理,而不适用于由较低的硫分含量的原料催化裂化汽油来制造硫分含量 10 质量 ppm 以下的汽油基材的方法。

[0036] 此外,本发明中所述的第一工序中,由催化裂化汽油中所含有的烯烃与通过脱硫而生成的硫化氢副生成硫醇类。该副生成反应的活性低,理想的是使用能够使源自副生成的硫醇类的硫分的含量,以第一工序的生成油的质量为基准,为 20 质量 ppm 以下的催化剂。

[0037] 作为本发明中所述的第一工序中所使用的、满足上述那样的条件的催化剂,优选在载体上负载选自钴、钼、镍、钨中的 1 种或 2 种以上的金属而成的催化剂,其中,所述载体以氧化铝为主要成分,且包含修饰该氧化铝的金属氧化物,所述金属氧化物包含选自碱金属、铁、铬、钴、镍、铜、锌、钇、铈和镧系金属组成的组中的至少 1 种金属成分的金属氧化物。此外,修饰以前述氧化铝为主要成分的载体的金属氧化物为含有选自钾、铜、锌、钇、镧、铈、钆、钇和铈组成的组中的至少 1 种金属成分的金属氧化物的情况时是更为优选。通过这些金属氧化物进行的以氧化铝为主要成分的载体的修饰优选通过如下的方法来进行:在氧化铝的前体中混合这些金属氧化物或其前体,进行煅烧等。

[0038] 本发明中所述的第二工序中所使用的催化剂也优选烯烃的氢化活性低的催化剂。进一步优选为对前述第一工序中副生成的硫醇类的氢化脱硫活性高的催化剂。作为具体的催化剂,可以使用低活性的钴 / 钼催化剂或通过沉淀法制造的镍催化剂等。其中特别优选在氧化铝等载体上负载了镍的催化剂。

[0039] 本发明的制造方法中所述的第一工序的反应条件优选为:反应温度 200 ~ 270℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV 2 ~ 7h<sup>-1</sup>、氢 / 油之比 100 ~ 600NL/L。前述第一工序中,若尽可能

地降低反应温度、在较小的 LHSV 下进行反应,则可以抑制烯烃的氢化并获得高脱硫率。然而,若在过于低温的条件下进行反应,则会促进由烯烃与通过脱硫而产生的硫化氢生成硫醇类的反应,因此需要予以注意。

[0040] 另一方面,本发明的制造方法中所述的第二工序的反应条件优选为:反应温度 300 ~ 350℃、反应压力 1 ~ 3MPa、LHSV 10 ~ 30h<sup>-1</sup>、氢/油之比 100 ~ 600NL/L。前述第二工序中,反应温度高时会促进前述第一工序中副生成硫醇类的氢化分解,因此优选高温和高 LHSV,并由与催化剂寿命之间的关系来决定最优条件。LHSV 的设定尤为重要,在不足 10h<sup>-1</sup> 时会促进烯烃的氢化,因此需要予以注意。

[0041] 在经本发明的制造方法中所述的第一工序和第二工序而得到的催化裂化汽油中,含有几质量 ppm 的硫醇类。这些硫醇类通过脱硫醇 (sweetening) 转化成二硫化物而使含硫试验 (doctortest) 结果为阴性。作为脱硫醇工艺,可以使用以梅洛克斯精制法 (merox method) 为代表的已知工艺。该工艺如下:在酞菁钴等铁族螯合物催化剂的存在下,通过氧化反应将硫醇转化成二硫化物。若源自硫醇类的硫分含量为 3 质量 ppm 以下的话,则含硫试验结果为阴性,因此,可以不进行脱硫醇而作为成品汽油的基材来使用。

[0042] 由上述方法处理后的催化裂化汽油,与改性汽油(重整油)等其他基材混合,可以成为所谓的无硫的成品汽油。在混合时没有特别的限制,优选判定各基材的性状而调整混合比率使其符合成品汽油的规格。含有通过本发明的制造方法而制造的汽油基材的成品汽油,容易制成硫分含量在 8 质量 ppm 以下,并且还容易将辛烷值控制在无实用上问题的范围。

[0043] 实施例

[0044] 以下,基于实施例、比较例和参考例对本发明进行更具体地说明,但本发明不受以下实施例的任何限制。

[0045] [参考例 1]

[0046] < 催化剂的制造 >

[0047] 在市售的氧化铝溶胶(固体成分为 10 重量%)200g 中加入氢氧化钾 0.29g,充分搅拌混合,使水分蒸发,挤出成型为 1/32 英寸柱状。将其在 100℃ 下干燥后,在 500℃ 下煅烧 2 小时,制成含 1 质量%钾的氧化铝载体。通过常规方法在 7.85g 该载体中浸渍含有硝酸钴六水盐 1.75g、钼酸铵四水盐 2.09g 的水溶液,在 100℃ 下干燥后在 500℃ 下煅烧 4 小时,得到氧化钾修饰氧化铝负载钴/钼催化剂。分析的结果,催化剂的组成,均以催化剂的质量基准计,为 MoO<sub>3</sub>:17.0 质量%、CoO:4.5 质量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:77.5 质量%、K<sub>2</sub>O:1.0 质量%,表面积为 258m<sup>2</sup>/g,细孔容积为 0.45ml/g。以下,将所得的催化剂称作“催化剂 A”。

[0048] < 模型反应 >

[0049] 使用构成催化裂化汽油的模型的原料,确认本发明的有效性。在由甲苯 80 容量%和二异丁烯 20 容量%组成的混合液中,以该混合液的质量为基准,溶解噻吩使硫分浓度为 100 质量 ppm。噻吩模拟催化裂化汽油中的硫化合物,二异丁烯模拟催化裂化汽油中的烯烃。

[0050] 使用两个固定床反应器,在第 1 反应器中填充催化剂 A,在第 2 反应器中填充 Crosfield 公司制造的负载镍系催化剂 HTC-200(商品名),用配管串联连接这两个反应器。在使用这些催化剂时,实施了硫化处理后,实施焦化处理,从而进一步降低了氢化活性。自

第 1 反应器侧连续供给前述模型原料和氢气,进行脱硫反应。对第 1 反应器和第 2 反应器中的生成油进行取样,全部硫分含量的测定通过电量滴定法进行分析,源自各硫化合物的硫分浓度通过 GC-SCD 法 (SulfurChemiluminescenceDetector, 硫化学发光检测器) 进行分析,生成油中的硫化合物和烃成分的定性通过 GC-MS 法进行分析。第 1 反应器和第 2 反应器的反应条件如表 1 所示,各自的生成油的分析结果如表 2 所示。源自各硫化合物的硫分和全部硫分含量为各生成油的质量基准,脱硫率通过下述式来进行定义:

[0051] 脱硫率 (%) = 100 × (1 - 生成油中的全部硫分含量) / 原料中的全部硫分含量

[0052] [表 1]

[0053]

	第 1 反应器	第 2 反应器
催化剂	催化剂 A	Ni 系催化剂 (HTC-200)
温度 (°C)	200	300
压力 (MPa)	2.0	2.0
LHSV (h <sup>-1</sup> )	7	20
氢 / 油比 (NL/L)	338	338

[0054] [表 2]

[0055]

硫分含量、脱硫率、烯烃氢化率	第 1 反应器的生成油	第 2 反应器的生成油
源自噻吩的硫分 (质量 ppm)	4	3
源自硫杂环戊烷的硫分 (质量 ppm)	0	0
源自丁硫醇的硫分 (质量 ppm)	0	0
源自辛硫醇的硫分 (质量 ppm)	15	5
全部硫分 (质量 ppm)	9	8
脱硫率 (%)	81	92
烯烃 (二异丁烯) 氢化率 (摩尔%)	22	28

[0056] 在第 1 反应器中进行了噻吩的脱硫。由于使用氢化活性低的催化剂,因此,无法看出噻吩的氢化产物即硫杂环戊烷和丁硫醇的生成。此外,通过由脱硫生成的硫化氢与二异丁烯的反应而生成了辛硫醇。在第 2 反应器中,第 1 反应器中生成的辛硫醇被氢化脱硫,得到全部硫分 10 质量 ppm 以下的模拟汽油基材。

[0057] [实施例 1]



[0058] 除了使用重质催化裂化汽油 (15℃密度 :0.793g/cm<sup>3</sup>, 沸点 :初馏点 79 ~ 终馏点 205℃, 研究法辛烷值 :90.3, 烯烃含量 :32 容量%, 硫分 :121 质量 ppm) 作为原料, 以及第 1 反应器的反应温度为 250℃ 以外, 按照与参考例 1 同样的条件 and 操作进行了脱硫反应。结果如表 3 所示。

[0059] [表 3]

[0060]

硫分含量、脱硫率、烯烃氢化率、辛烷值	第 1 反应器的生成油	第 2 反应器的生成油
噻吩类和苯并噻吩类 (质量 ppm)	4	3
硫杂环戊烷硫分 (质量 ppm)	0	0
硫醇硫分 (质量 ppm)	14	3
全部硫分 (质量 ppm)	18	6
脱硫率	85	95
烯烃氢化率 (摩尔%)	13	15
研究法辛烷值	88.9	88.7

[0061] [比较例 1]

[0062] 除了仅使用第 1 反应器, 且其反应温度为 265℃ 以外, 按照与实施例 1 同样的条件 and 操作进行了重质催化裂化汽油的脱硫反应。结果如表 4 所示。

[0063] [表 4]

[0064]

硫分含量、脱硫率、烯烃氢化率、辛烷值	第 1 反应器的生成油
噻吩类和苯并噻吩类 (质量 ppm)	2
硫杂环戊烷硫分 (质量 ppm)	0
硫醇硫分 (质量 ppm)	13
全部硫分 (质量 ppm)	15
脱硫率	88
烯烃氢化率 (摩尔%)	31
研究法辛烷值	87.5

[0065] [比较例 2]

[0066] 除了第 1 反应器的催化剂采用一般的氢化脱硫催化剂即 Procatalyse 公司的市售催化剂 HR306C (商品名), 其反应温度为 250℃, 且第 2 反应器中的 LHSV 为 2 以外, 按照与前述实施例 1 同样的条件和操作进行重质催化裂化汽油的脱硫反应。反应条件如表 5 所示, 结果如表 6 所示。

[0067] [表 5]

[0068]

	第 1 反应器的生成油	第 2 反应器的生成油
催化剂	氢化脱硫催化剂 (HR360C)	Ni 系催化剂 (HTC-200)
温度 (°C)	250	300
压力 (MPa)	2.0	2.0
LHSV (h <sup>-1</sup> )	7	2
氢 / 油比 (NL/L)	338	338

[0069] [表 6]

[0070]

硫分含量、脱硫率、烯烃氢化率、辛烷值	第 1 反应器的生成油	第 2 反应器的生成油
噻吩类和苯并噻吩类 (质量 ppm)	8	6
硫杂环戊烷硫分 (质量 ppm)	0	0
硫醇硫分 (质量 ppm)	33	8
全部硫分 (质量 ppm)	41	14
脱硫率	66	88
烯烃氢化率 (摩尔%)	23	30
研究法辛烷值	87.8	87.1

[0071] 实施例 1 中, 在抑制由于烯烃的氢化而引起的辛烷值的降低的同时, 能够得到硫分 10 质量 ppm 以下的汽油基材。这是由如下决定的: 第 1 反应器中使用了烯烃氢化活性低的催化剂和第 2 反应器中选择了能够极力抑制烯烃氢化和能够降低硫醇硫分的反应条件。

[0072] 像比较例 1 那样, 在仅 1 个工序的脱硫中, 由烯烃的氢化而引起的辛烷值降低较大, 难以在将上述降低抑制到不构成实用上问题的程度的同时, 制造出硫分 10 重量 ppm 以

下的汽油基材。

[0073] 比较例 2 中, 由于与催化剂 A 相比, 第 1 反应器中使用的催化剂的烯烃氢化活性高, 因此第 1 反应器中的辛烷值大大降低。此外, 该催化剂的脱硫活性也较低, 第 1 反应器中的脱硫率较低。另外, 第 2 反应器的反应条件也与实施例 1 不同, 第 2 反应器中的烷值也大大降低。即, 该方法难以制造辛烷值大大降低且硫分 10 质量 ppm 以下的汽油基材。