

(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2012-246355

(P2012-246355A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C 1 O L	1/08	(2006.01)	C 1 O L	1/08	4 H O 1 3
C 1 O L	1/00	(2006.01)	C 1 O L	1/00	4 H 1 2 9
C 1 O G	11/05	(2006.01)	C 1 O G	11/05	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-117600 (P2011-117600)	(71) 出願人	000004444
(22) 出願日	平成23年5月26日 (2011.5.26)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号
		(74) 代理人	100103285
			弁理士 森田 順之
		(72) 発明者	佐川 瞬大
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
			X 日鉱日石エネルギー株式会社内
		(72) 発明者	岩佐 泰之
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
			X 日鉱日石エネルギー株式会社内
		(72) 発明者	柳川 真一朗
			東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
			X 日鉱日石エネルギー株式会社内
		F ターム (参考)	4H013 AA05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽油組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】酸化安定性の低い分解軽油基材を含有しつつ、スラッジやデポジットを生成しにくい酸化安定性の高い軽油組成物を製造することである。

【解決手段】全芳香族分80～100容量%、2環芳香族分40～95容量%、10容量%留出温度160～250、および90容量%留出温度260～330の性状を有する分解改質基材を0.5～15容量%および分解軽油基材を10～70容量%を配合することを特徴とする誘導期間60分以上、硫黄分10質量ppm以下、セタン価45以上の軽油組成物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記(1)～(4)の性状を有する分解改質基材を0.5～15容量%および分解軽油基材を10～70容量%を配合することを特徴とする誘導期間60分以上、硫黄分10質量ppm以下、セタン価45以上である軽油組成物の製造方法。

(1)全芳香族分80～100容量%

(2)2環芳香族分40～95容量%

(3)10容量%留出温度160～250

(4)90容量%留出温度260～330

【請求項 2】

前記軽油組成物の徐冷曇り点が-5以下であることを特徴とする請求項1記載の軽油組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記分解改質基材が、10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下の原料油を中細孔ゼオライトおよび/または大細孔ゼオライトを含有する分解改質反応用触媒と接触させ、反応温度400～650、反応圧力は、1.5MPaG以下、接触時間1～300秒で分解改質反応を行うことにより製造されることを特徴とする請求項1または2記載の軽油組成物の製造方法。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の製造方法より得られる軽油組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は軽油組成物およびその製造方法に関し、詳しくは、スラッジやデポジットを生成しにくい酸化安定性の高い軽油組成物を製造する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、軽油の基材としては、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油に水素化精製処理や水素化脱硫処理を施したもの、原油の常圧蒸留装置から得られる直留灯油に水素化精製処理や水素化脱硫処理を施したものが知られている。従来の軽油組成物は上記軽油基材及び灯油基材を1種または2種以上配合することにより製造されている。また、これらの軽油組成物には、必要に応じてセタン価向上剤や清浄剤等の添加剤が配合される(例えば、非特許文献1参照。)。

さらに近年石油系燃料の需要構造の変化により従来主に重油用基材として用いられてきた流動接触分解装置や熱分解装置、水素化分解装置から得られる軽油留分が余剰になると見込まれており、これらの装置から得られる軽油留分を水素化脱硫処理することで軽油基材として有効活用する方法が検討されている。

しかしながら、こうして得られた軽油基材は、酸化安定性が低く、その結果、スラッジ生成やエンジン燃焼時のデポジット生成が懸念される。

従って、こうした酸化安定性の低い軽油基材を含有しつつ、スラッジやデポジットの生成を抑制するとともに、CO₂を低減し、燃費を向上させ、部材影響に優れた軽油組成物を製造する必要がある。さらに、これらのエンジン性能は他の燃料性状とも密接に関連するため、これらの要求性能を高水準で同時に達成できる高品質の燃料を設計することは非常に困難である。

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0003】**

【非特許文献1】小西誠一著，「燃料工学概論」，裳華房，1991年3月，p.136-144

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0004】**

本発明の目的は、酸化安定性の低い分解軽油基材を含有しつつ、スラッジやデポジットを生成しにくい酸化安定性の高い軽油組成物を製造することである。

【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検討を重ねた結果、酸化安定性の高い軽油基材として分解改質基材に注目し、酸化安定性の低い分解軽油基材に混合させることで、酸化安定性を飛躍的に向上させる方法を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

10

【0006】

[1] 下記(1)～(4)の性状を有する分解改質基材を0.5～15容量%および分解軽油基材を10～70容量%を配合することを特徴とする誘導期間60分以上、硫黄分10質量ppm以下、セタン価45以上である軽油組成物の製造方法。

(1) 全芳香族分80～100容量%

(2) 2環芳香族分40～95容量%

(3) 10容量%留出温度160～250

(4) 90容量%留出温度260～330

【0007】

[2] 前記軽油組成物の徐冷曇り点が-5以下であることを特徴とする前記[1]に記載の軽油組成物の製造方法。

20

【0008】

[3] 前記分解改質基材が、10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下の原料油を中細孔ゼオライトおよび/または大細孔ゼオライトを含有する分解改質反応用触媒と接触させ、反応温度400～650、反応圧力は、1.5MPaG以下、接触時間1～300秒で分解改質反応を行うことにより製造されることを特徴とする前記[1]または[2]記載の軽油組成物の製造方法。

【0009】

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法より得られる軽油組成物。

30

【発明の効果】**【0010】**

本発明の方法により、酸化安定性の低い分解軽油基材を含有しつつ、スラッジやデポジットを生成しにくい酸化安定性の高い軽油組成物を製造することができる。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の軽油組成物の製造方法は、全芳香族分が80～100容量%、2環芳香族分が40～95容量%、10容量%留出温度が160～250以上、90容量%留出温度が260～330である分解改質基材を0.5～15容量%、および分解軽油を10～70容量%配合することを特徴とする。

40

【0012】

分解改質基材の配合量は、酸化安定性向上の観点から、軽油組成物全量基準で0.5容量%以上、好ましくは1容量%以上、より好ましくは1.5容量%以上である。また、燃焼性悪化防止の観点から15容量%以下、好ましくは10容量%以下、より好ましくは8容量%以下である。

【0013】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材は、全芳香族分が80～100容量%、2環芳香族分が40～95容量%、10容量%留出温度が160～250以上、90容量%留出温度が260～330であることが必要である。

【0014】

50

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材は、製造後の軽油組成物のゴム膨潤性向上の観点から、全芳香族分が80容量%以上であることが好ましく、より好ましくは85容量%以上、さらに好ましくは90容量%以上である。ここでいう全芳香族分とは、JPI-5S-49-97「石油製品—炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」により測定される値を意味する。

【0015】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材は、酸化安定性向上の観点から、2環芳香族分が40容量%以上であることが好ましく、より好ましくは45容量%以上、さらに好ましくは50容量%以上である。また、燃焼性悪化防止の観点から95容量%以下であることが好ましく、より好ましくは90%容量以下、さらに好ましくは85容量%以下である。ここでいう2環芳香族分とは、JPI-5S-49-97「石油製品—炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」により測定される値を意味する。

10

【0016】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材は、10容量%留出温度（以下、T10と略す。）が、好ましくは160以上、より好ましくは165以上、更に好ましくは170以上であり、また、好ましくは250以下、より好ましくは245以下、更に好ましくは240以下である。T10が低下すると、一部の軽質留分が気化し、ディーゼル自動車のエンジン内において噴霧範囲が広範囲となることに伴って排出ガス中の未燃の炭化水素量が増大し、その結果、高温時の始動性及びアイドリング時のエンジンの回転の安定性が低下する傾向にある。他方、T10が上昇すると、ディーゼル自動車における低温時の始動性及び運転性が低下する傾向にある。

20

【0017】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材は、90容量%留出温度（以下、T90と略す。）が、好ましくは260以上、より好ましくは270以上、更に好ましくは280以上であり、また、好ましくは330以下、より好ましくは325以下、更に好ましくは320以下である。T90が低下すると、ディーゼル自動車における燃料消費率、高温時の始動性、アイドリング時のエンジンの回転の安定性が低下する傾向にある。また、軽油組成物が低温流動性向上剤を含有する場合には、低温流動性向上剤による目詰まり点等の改善効果が低下する傾向にある。他方、T90が上昇すると、ディーゼル自動車においてエンジンから排出されるPMが増加する傾向にある。

30

【0018】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材の酸化安定性は、誘導期間で表すことができる。誘導期間が短いとスラッジやデポジットが生成しやすく、その結果、エンジンの燃料噴射ノズルが詰まり易く、出力が低下したり、燃料タンク等の金属材質を腐食させる悪影響を及ぼす。該基材は、製造後の軽油組成物の酸化安定性向上の観点から、誘導期間は480分以上が好ましく、より好ましくは490分以上、更に好ましくは500分以上、特に好ましくは510分以上である。ここでいう誘導期間とは、ASTM D7545-09「Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels-Rapid Small Scale Oxidation Test」により測定される誘導期間を意味する。

40

【0019】

本発明の軽油組成物の製造方法に係る分解改質基材の硫黄分は、エンジンから排出される有害廃棄物低減と排ガス後処理装置の性能向上の観点から10質量ppm以下であることが好ましい。ここでいう硫黄分とは、JIS K2541-6「原油及び石油製品-硫黄分試験方法（紫外蛍光法）」により測定される値を意味する。

【0020】

本発明に係る分解改質基材は、10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下の原料油を中細孔ゼオライトおよび/または大細孔ゼオライトを含有する分解改質反応用触媒と接触させ、反応温度400～650、反応圧力は、1.5MPa以下、接触時間1～300秒で分解改質反応を行うことにより製造されることを特徴とする。

50

具体的には以下の分解改質反応より得られる分解改質反応生成物から分留により本発明で用いる分解改質基材を製造する。

【0021】

分解改質反応は、原料油を分解改質反应用触媒に接触させて、原料油に含まれる飽和炭化水素を水素供与源とし、飽和炭化水素からの水素移行反応によって多環芳香族炭化水素を部分的に水素化し、開環させて単環芳香族炭化水素に転換する反応、原料油中もしくは分解過程で得られる飽和炭化水素を環化、脱水素することによって単環芳香族炭化水素に転換する反応であり、芳香族炭化水素を主として含有する燃料基材を製造することができる。

【0022】

分解改質反応の原料油は、10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下の油が好ましく、原料油の10容量%留出温度は150 以上であることがより好ましく、原料油の90容量%留出温度は360 以下であることがより好ましい。

10

なお、ここでいう10容量%留出温度、90容量%留出温度とは、JIS K2254「石油製品 - 蒸留試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下である原料油としては、例えば、流動接触分解装置で生成する分解軽油(LCO)、LCOの水素化精製油、石炭液化油、重質油水素化分解精製油、直留灯油、直留軽油、コーカー灯油、コーカー軽油およびオイルサンド水素化分解精製油などが挙げられる。

20

【0023】

原料油を分解改質反应用触媒と接触、反応させる際の反応形式としては、固定床、移動床、流動床等が挙げられる。なかでも、重質分を原料とするため、触媒に付着したコーク分を連続的に除去可能で、かつ安定的に反応を行うことができる流動床が好ましく、反応器と再生器との間を触媒が循環し、連続的に反応 - 再生を繰り返すことができる、連続再生式流動床が特に好ましい。分解改質反应用触媒と接触する際の原料油は、気相状態であることが好ましい。また、原料は、必要に応じてガスによって希釈してもよい。

【0024】

分解改質反应用触媒は、結晶性アルミノシリケートを含有する。

結晶アルミノシリケートは、単環芳香族炭化水素の収率をより高くできることから、中細孔ゼオライトおよび/または大細孔ゼオライトであることが好ましい。

30

中細孔ゼオライトは、10員環の骨格構造を有するゼオライトであり、中細孔ゼオライトとしては、例えば、AEL型、EUO型、FER型、HEU型、MEL型、MFI型、NES型、TON型、WEI型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。これらの中でも、単環芳香族炭化水素の収率をより高くできることから、MFI型が好ましい。

大細孔ゼオライトは、12員環の骨格構造を有するゼオライトであり、大細孔ゼオライトとしては、例えば、AFI型、ATO型、BEA型、CON型、FAU型、GME型、LTL型、MOR型、MTW型、OFF型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。これらの中でも、工業的に使用できる点では、BEA型、FAU型、MOR型が好ましく、単環芳香族炭化水素の収率をより高くできることから、BEA型がより好ましい。

40

【0025】

結晶性アルミノシリケートは、中細孔ゼオライトおよび大細孔ゼオライト以外に、10員環以下の骨格構造を有する小細孔ゼオライト、14員環以上の骨格構造を有する超大細孔ゼオライトを含有してもよい。

ここで、小細孔ゼオライトとしては、例えば、ANA型、CHA型、ERI型、GIS型、KFI型、LTA型、NAT型、PAU型、YUG型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。

超大細孔ゼオライトとしては、例えば、CLO型、VPI型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。

【0026】

50

分解改質反応を固定床の反応とする場合、分解改質反応用触媒における結晶性アルミノシリケートの含有量は、分解改質反応用触媒全体を100質量%とした際の60～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、90～100質量%が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートの含有量が60質量%以上であれば、単環芳香族炭化水素の収率を十分に高くできる。分解改質反応を流動床の反応とする場合、分解改質反応用触媒における結晶性アルミノシリケートの含有量は、分解改質反応用触媒全体を100質量%とした際の20～60質量%が好ましく、30～60質量%がより好ましく、35～60質量%が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートの含有量が20質量%以上であれば、単環芳香族炭化水素の収率を十分に高くできる。結晶性アルミノシリケートの含有量が60質量%を超えると、触媒に配合できるバインダーの含有量が少なくなり、流動床用として適さないものになることがある。

10

【0027】

分解改質反応用触媒においては、リンおよび/またはホウ素を含有することが好ましい。分解改質反応用触媒がリンおよび/またはホウ素を含有すれば、単環芳香族炭化水素の収率の経時的な低下を防止でき、また、触媒表面のコーク生成を抑制できる。

【0028】

分解改質反応用触媒にリンを含有させる方法としては、例えば、イオン交換法、含浸法等がある。具体的には、結晶性アルミノシリケートまたは結晶性アルミノガロシリケートまたは結晶性アルミノジンコシリケートにリンを担持する方法、ゼオライト合成時にリン化合物を含有させて結晶性アルミノシリケートの骨格内の一部をリンと置き換える方法、ゼオライト合成時にリンを含有した結晶促進剤を用いる方法、などが挙げられる。その際に用いるリン酸イオン含有水溶液は特に限定されないが、リン酸、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびその他の水溶性リン酸塩などを任意の濃度で水に溶解させて調製したものを好ましく使用できる。

20

【0029】

分解改質反応用触媒にホウ素を含有させる方法としては、例えば、イオン交換法、含浸法等がある。具体的には、結晶性アルミノシリケートまたは結晶性アルミノガロシリケートまたは結晶性アルミノジンコシリケートにホウ素を担持する方法、ゼオライト合成時にホウ素化合物を含有させて結晶性アルミノシリケートの骨格内の一部をホウ素と置き換える方法、ゼオライト合成時にホウ素を含有した結晶促進剤を用いる方法、などが挙げられる。

30

【0030】

分解改質反応用触媒におけるリンおよび/またはホウ素の含有量は、触媒全重量に対して0.1～10質量%であることが好ましく、さらには、下限は0.5質量%以上がより好ましく、上限は9質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下が特に好ましい。触媒全重量に対するリンの含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、10質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

【0031】

分解改質反応用触媒には、必要に応じて、ガリウムおよび/または亜鉛を含有させることができる。ガリウムおよび/または亜鉛を含有させれば、単環芳香族炭化水素の生成割合をより多くできる。

40

分解改質反応用触媒におけるガリウム含有の形態としては、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内にガリウムが組み込まれたもの（結晶性アルミノガロシリケート）、結晶性アルミノシリケートにガリウムが担持されたもの（ガリウム担持結晶性アルミノシリケート）、その両方を含んだものが挙げられる。

分解改質反応用触媒における亜鉛含有の形態としては、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内に亜鉛が組み込まれたもの（結晶性アルミノジンコシリケート）、結晶性アルミノシリケートに亜鉛が担持されたもの（亜鉛担持結晶性アルミノシリケート）、その両方を含んだものが挙げられる。

50

【 0 0 3 2 】

結晶性アルミノガロシリケート、結晶性アルミノジンコシリケートは、 SiO_4 、 AlO_4 および GaO_4 / ZnO_4 構造が骨格中に存在する構造を有する。また、結晶性アルミノガロシリケート、結晶性アルミノジンコシリケートは、例えば、水熱合成によるゲル結晶化、結晶性アルミノシリケートの格子骨格中にガリウムまたは亜鉛を挿入する方法により得られる。また、結晶性アルミノガロシリケート、結晶性アルミノジンコシリケートは、結晶性ガロシリケートまたは結晶性ジンコシリケートの格子骨格中にアルミニウムを挿入する方法により得られる。

【 0 0 3 3 】

ガリウム担持結晶性アルミノシリケートは、結晶性アルミノシリケートにガリウムをイオン交換法、含浸法等の公知の方法によって担持したものである。その際に用いるガリウム源としては、特に限定されないが、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩、酸化ガリウム等が挙げられる。

10

亜鉛担持結晶性アルミノシリケートは、結晶性アルミノシリケートに亜鉛をイオン交換法、含浸法等の公知の方法によって担持したものである。その際に用いる亜鉛源としては、特に限定されないが、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩、酸化亜鉛等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

分解改質反応用触媒がガリウムおよび / または亜鉛を含有する場合、分解改質反応用触媒におけるガリウムおよび / または亜鉛の含有量は、触媒全体を 100 質量%とした際の 0.01 ~ 5.0 質量%であることが好ましく、0.05 ~ 2.0 質量%であることがより好ましい。ガリウムおよび亜鉛の含有量が 0.01 質量%以上であれば、単環芳香族炭化水素の生成割合をより多くでき、5.0 質量%以下であれば、単環芳香族炭化水素の収率をより高くできる。

20

【 0 0 3 5 】

分解改質反応用触媒は、反応形式に応じて、例えば、粉末状、粒状、ペレット状等にされる。例えば、流動床の場合には粉末状にされ、固定床の場合には粒状またはペレット状にされる。流動床で用いる触媒の平均粒子径は 30 ~ 180 μm が好ましく、50 ~ 100 μm がより好ましい。また、流動床で用いる触媒のかさ密度は 0.4 ~ 1.8 g/cc が好ましく、0.5 ~ 1.0 g/cc がより好ましい。なお、平均粒子径はふるいによる分級によって得た粒径分布において 50 質量%となる粒径を表し、かさ密度は JIS 規格 R 9301 - 2 - 3 の方法により測定した値である。粒状またはペレット状の触媒を得る場合には、必要に応じて、バインダーとして触媒に不活性な酸化物を配合した後、各種成形機を用いて成形すればよい。

30

分解改質反応用触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、バインダーとしてリンを含むものを用いても構わない。

【 0 0 3 6 】

原料油を分解改質反応用触媒と接触、反応させる際の反応温度については、特に制限されないものの、400 ~ 650 とすることが好ましい。反応温度の下限は 400 以上であれば原料油を容易に反応させることができ、より好ましくは 450 以上である。また、反応温度の上限は 650 以下であれば単環芳香族炭化水素の収率を十分に高くでき、より好ましくは 600 以下である。

40

【 0 0 3 7 】

原料油を分解改質反応用触媒と接触、反応させる際の反応圧力は、1.5 MPa G 以下とすることが好ましく、1.0 MPa G 以下とすることがより好ましい。反応圧力が 1.5 MPa G 以下であれば、軽質ガスの副生を抑制できる上に、反応装置の耐圧性を低くできる。

【 0 0 3 8 】

原料油と分解改質反応用触媒との接触時間は、実質的に所望する反応が進行すれば特に制限はされないが、例えば、分解改質反応用触媒上のガス通過時間で 1 ~ 300 秒が好ましく、さらに下限は 5 秒以上、上限は 150 秒以下がより好ましい。接触時間が 1 秒以上

50

であれば、確実に反応させることができ、接触時間が300秒以下であれば、コーキング等による触媒への炭素質の蓄積を抑制できる。または分解による軽質ガスの発生量を抑制できる。

【0039】

上述の分解改質反応から生成した分解改質反応生成物を所定の性状を有する留分に分離することにより、本発明に係る分解改質基材を製造することができる。

分解改質反応生成物を所定の留分に分離するには、公知の蒸留装置、気液分離装置を用いることができる。蒸留装置の一例としては、ストリッパのような多段蒸留装置により複数の留分を蒸留分離できるものが挙げられる。気液分離装置の一例としては、気液分離槽と、該気液分離槽に生成物を導入する生成物導入管と、前記気液分離槽の上部に設けられたガス成分流出管と、前記気液分離槽の下部に設けられた液成分流出管とを具備するものが挙げられる。

本発明に係る分解改質基材は、主として炭素数9以上の炭化水素を含む留分であることが好ましい。

【0040】

本発明の軽油組成物の製造方法においては、分解軽油基材を軽油組成物全量基準で10～70容量%配合する。分解軽油基材は、流動接触分解装置もしくはノ及び熱分解装置もしくはノ及び水素化分解装置で分解された軽油留分を単独もしくは直留軽油もしくは減圧軽油と混合して水素化脱硫装置で処理した軽油留分である。

分解軽油基材の含有量は、低温性能改善、さらに分解軽油基材の有効活用の観点から10容量%以上であり、好ましくは20容量%以上、より好ましくは30容量%以上である。また、燃焼性悪化防止の観点から70容量%以下であり、好ましくは60容量%以下、より好ましくは50容量%以下である。

【0041】

本発明の軽油組成物の製造方法に用いることができるその他の基材としては、石油系軽油基材及び石油系灯油基材、合成系軽油基材及び合成系灯油基材がある。

石油系軽油基材としては、具体的には例えば、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油を水素化処理した直留軽油基材、常圧蒸留装置から得られる直留重質油や残渣油を減圧蒸留装置にかけて得られる減圧軽油を水素化処理した減圧軽油基材、直留軽油又は減圧軽油を通常の水素化精製より苛酷な条件で一段階又は多段階で水素化脱硫して得られる水素化脱硫軽油基材などが挙げられる。

【0042】

また、石油系灯油基材としては、具体的には例えば、原油の常圧蒸留装置から得られる直留灯油を水素化処理した直留灯油基材、常圧蒸留装置から得られる直留重質油や残渣油を減圧蒸留装置にかけて得られる減圧灯油を水素化処理した減圧軽油基材、直留灯油又は減圧灯油を通常の水素化精製より苛酷な条件で一段階又は多段階で水素化脱硫して得られる水素化脱硫灯油基材、流動接触分解装置もしくはノ及び水素化分解装置もしくはノ及び熱分解装置で分解された灯油留分を単独もしくは直留灯油と混合して水素化脱硫装置で処理した分解灯油基材などが挙げられる。

【0043】

また、合成系軽油基材及び合成系灯油基材としては、具体的には例えば、水素と二酸化炭素をフィッシャートロプシュ反応で合成したGTL基材などが挙げられる。

【0044】

本発明に係る軽油組成物は、誘導期間が60分以上、硫黄分が10質量ppm以下、セタン価が45以上であることが必要である。

【0045】

本発明に係る軽油組成物の誘導期間は、スラッジやデポジットの生成抑制の観点から60分以上であり、好ましくは65分以上、より好ましくは70分以上、さらに好ましくは75分以上である。ここでいう誘導期間とは、ASTM D7545-09「Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels-Rapid Small Scale

10

20

30

40

50

Oxidation Test」により測定される誘導期間を意味する。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る軽油組成物の硫黄分は、エンジンから排出される有害廃棄物低減と排ガス後処理装置の性能向上の観点から 10 質量 ppm 以下であり、好ましくは 9 質量 ppm 以下、より好ましくは 8 ppm 以下である。ここでいう硫黄分とは、JIS K 2541 - 6「原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法（紫外蛍光法）」により測定される値を意味する。

【 0 0 4 7 】

本発明に係る軽油組成物のセタン価は、エンジン着火性の観点から 45 以上であり、46.5 以上であることが好ましく、48 以上であることがより好ましい。

10

また、本発明に係る軽油組成物のセタン指数は特に制限されるものではないが、エンジン着火性の観点から 45 以上であることが好ましく、46.5 以上であることがより好ましく、48 以上であることがさらに好ましい。

また、セタン指数が 45 以上の場合でも、セタン価向上剤を添加することにより、エンジン着火性をさらに向上させ、低温でのエンジン始動性の向上、始動時の白煙の低減を図ることができる。ここでいうセタン価、セタン指数とは、JIS K 2280「石油製品 - 燃料油 - オクタン価及びセタン価試験方法並びにセタン指数算出方法」により測定、算出される値を意味する。

【 0 0 4 8 】

本発明に係る軽油組成物の全芳香族分は特に制限されるものではないが、ゴム膨潤性維持の観点から 15 容量 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 17 容量 % 以上、さらに好ましくは 20 容量 % 以上である。一方、排ガス性能維持の観点から 50 容量 % 以下が好ましく、より好ましくは 45 容量 % 以下、さらに好ましくは 40 容量 % 以下である。ここでいう全芳香族分とは、JPI - 5S - 49 - 97「石油製品—炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」により測定される値を意味する。

20

【 0 0 4 9 】

本発明に係る軽油組成物の 15 における密度は特に制限されるものではないが、燃料消費率向上の観点から 0.83 g / cm³ 以上が好ましく、より好ましくは 0.835 g / cm³ 以上、さらに好ましくは 0.84 g / cm³ 以上である。また、燃焼性不具合防止の観点から、0.86 g / cm³ 以下が好ましく、より好ましくは 0.855 g / cm³ 以下である。ここでいう密度とは、JIS K 2249「原油及び石油製品 - 密度試験方法及び密度・質量・容量換算表」により測定される値を意味する。

30

【 0 0 5 0 】

本発明に係る軽油組成物の蒸留性状は、特に制限されるものではないが、下記の性状を満たしていることが望ましい。

10 容量 % 留出温度：200 ~ 290

50 容量 % 留出温度：220 ~ 300

90 容量 % 留出温度：270 ~ 360

【 0 0 5 1 】

10 容量 % 留出温度（以下、T10 と略す。）は、好ましくは 200 以上、より好ましくは 210 以上、更に好ましくは 215 以上、特に好ましくは 220 以上であり、また、好ましくは 290 以下、より好ましくは 270 以下、更に好ましくは 260 以下である。T10 が 200 未満であると、一部の軽質留分が気化し、ディーゼル自動車のエンジン内において噴霧範囲が広範囲となることに伴って排出ガス中の未燃の炭化水素量が増大し、その結果、高温時の始動性及びアイドリング時のエンジンの回転の安定性が低下する傾向にある。他方、T10 が 290 を超えると、ディーゼル自動車における低温時の始動性及び運転性が低下する傾向にある。

40

【 0 0 5 2 】

50 容量 % 留出温度（以下、T50 と略す。）は、好ましくは 220 以上、より好ましくは 230 以上、更に好ましくは 240 以上、特に好ましくは 250 以上であり

50

、また、好ましくは300以下、より好ましくは290以下、更に好ましくは285以下である。T50が220未満であると、ディーゼル自動車における燃料消費率、エンジン出力、高温時の始動性、アイドリング時のエンジンの回転の安定性が低下する傾向にある。他方、T50が300を超えると、ディーゼル自動車においてエンジンから排出される粒子状物質（Particulate Matter、以下、PMという）が増加する傾向にある。

【0053】

90容量%留出温度（以下、T90と略す。）は、好ましくは270以上、より好ましくは290以上、更に好ましくは310以上、特に好ましくは320以上であり、また、好ましくは360以下、より好ましくは355以下、更に好ましくは350以下である。T90が270未満であると、ディーゼル自動車における燃料消費率、高温時の始動性、アイドリング時のエンジンの回転の安定性が低下する傾向にある。また、軽油組成物が低温流動性向上剤を含有する場合には、低温流動性向上剤による目詰まり点等の改善効果が低下する傾向にある。他方、T90が360を超えると、ディーゼル自動車においてエンジンから排出されるPMが増加する傾向にある。

なお、ここでいうT10、T50及びT90とは、それぞれJIS K2254「石油製品 - 蒸留試験方法 - 常圧法」により測定される値を意味する。

【0054】

本発明の軽油組成物の徐冷曇り点は、好ましくは-5以下、より好ましくは-10以下、更に好ましくは-12以下、最も好ましくは-14以下である。徐冷曇り点が-5以下であれば、ディーゼル自動車の燃料噴射装置のフィルターにワックスが付着しても当該ワックスを容易に溶解できる傾向にある。

なお、本発明でいう「徐冷曇り点」とは以下のようにして測定される値を意味する。すなわち、底面がアルミニウム面である試料容器に厚さが1.5mmとなるように試料を入れ、容器の底面より3mmの高さから光を照射する。この状態で、上記の曇り点よりも10以上高い温度から0.5/分で徐冷し、反射光の光量が照射光の7/8以下となる温度（徐冷曇り点）を0.1単位で検知する。

【0055】

本発明に係る軽油組成物は、必要に応じて低温流動性向上剤を含有することができる。低温流動性向上剤の種類は特に限定されるものではないが、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体に代表されるエチレン - 不飽和エステル共重合体、アルケニルこはく酸アミド、ポリエチレングリコールのジベヘン酸エステルなどの線状の化合物、フタル酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ酢酸などの酸又はその酸無水物などとヒドロカルビル置換アミンの反応生成物からなる極性窒素化合物、アルキルフマレートまたはアルキリタコネート - 不飽和エステル共重合体などからなるくし形ポリマーなどの低温流動性向上剤の1種または2種以上が使用できる。この中でも汎用性の点から、エチレン - 酢酸ビニル共重合体系添加剤を好ましく使用することができる。低温流動性向上剤を添加する場合の添加量は、50～500mg/Lであることが好ましく、50～300mg/Lであることが特に好ましい。なお、低温流動性向上剤と称して市販されている商品は、低温流動性に寄与する有効成分が適当な溶剤で希釈されていることがあるため、こうした市販品を本発明の軽油組成物に添加する場合にあたっては、上記の添加量は、有効成分としての添加量を意味している。

【0056】

本発明に係る軽油組成物は、噴射ポンプ内の潤滑性確保の点から潤滑性向上剤を含有することができる。潤滑性向上剤の種類は特に限定されるものではないが、エステル系、カルボン酸系、アルコール系、フェノール系、アミン系等の潤滑性向上剤の1種または2種以上を使用することができる。この中でも、汎用性の点から、エステル系、カルボン酸系の潤滑性向上剤の使用が好ましい。さらに添加濃度に対する添加効果が飽和に達しにくく、HFRRのWS1.4値をより小さくできる点からはエステル系潤滑性向上剤が好ましく、添加濃度に対する添加効果の初期応答性が高く、潤滑性向上剤の添加量を少なくでき

る可能性があるという点からはカルボン酸系潤滑性向上剤が好ましい。なお、ここでいう H F R R の W S 1 . 4 値とは、軽油の潤滑性の判断指標であり、社団法人石油学会から発行されている石油学会規格 J P I - 5 S - 5 0 - 9 8 「軽油 - 潤滑性試験方法」により測定される値を意味する。

【 0 0 5 7 】

エステル系の潤滑性向上剤としては、例えば、グリセリンのカルボン酸エステル等が挙げられる。カルボン酸エステルを構成するカルボン酸は 1 種であっても 2 種以上であってもよく、その具体例としては、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸等が挙げられる。また、カルボン酸系の潤滑性向上剤としては、例えば、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上が任意に使用可能である。なお、低温流動性向上剤が潤滑性改善効果を併せ持つ場合には、低温流動性向上剤と潤滑性向上剤を組み合わせ、潤滑性の改善を図ることができる。

10

【 0 0 5 8 】

潤滑性向上剤を添加する場合の添加量は、25 ~ 500 mg / L であることが好ましく、25 ~ 300 mg / L であることがより好ましく、25 ~ 200 mg / L であることがさらに好ましい。これにより H F R R の W S 1 . 4 値が好ましくは 500 μ m 以下、より好ましくは 460 μ m 以下、さらに好ましくは 420 μ m 以下、最も好ましくは 400 μ m 以下となるように添加するのがよい。潤滑性向上剤と称して市販されている商品は、それぞれ潤滑性に寄与する有効成分が適当な溶剤で希釈された状態で入手されるのが通例である。こうした市販品を本発明の軽油組成物に添加する場合にあたっては、上記の添加量は、有効成分としての添加量を意味している。

20

【 0 0 5 9 】

本発明に係る軽油組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤の種類は特に限定されるものではないが、フェノール系、アミン系等の酸化防止剤が好ましく用いられる。例えば、フェノール系酸化防止剤としては、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - ビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - ビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - イソプロピリデンビス (2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - ノニルフェノール)、2, 2' - イソブチリデンビス (4, 6 - ジメチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - α - ジメチルアミノ - p - クレゾール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 (N , N' - ジメチルアミノメチルフェノール)、4, 4' - チオビス (2 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス (3 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス (4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r t - ブチルベンジル) スルフィド、ビス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スルフィド、2, 2' - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートなどが挙げられ、アミン系酸化防止剤としてはフェニル - α - ナフチルアミン、アルキルフェニル - α - ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミンなどが挙げられる。酸化防止剤と称して市販されている商品は、それぞれ酸化安定性向上に寄与する有効成分が適当な溶剤で希釈された状

30

40

50

態で入手されるのが通例である。こうした市販品を本発明の軽油組成物に添加する場合にあたっては、有効成分としての添加量を添加する必要がある。

【0060】

本発明に係る軽油組成物は、低温流動性向上剤、潤滑性向上剤および酸化防止剤以外の任意の添加剤を適宜配合することができる。これらの添加剤としては、2-エチルヘキシルナイトレートに代表される硝酸エステル系、有機過酸化物系等のセタン価向上剤、アルケニルコハク酸誘導体、カルボン酸のアミン塩等の清浄剤、サリチリデン誘導体等の金属不活性化剤、ポリグリコールエーテル等の氷結防止剤、脂肪族アミン、アルケニルコハク酸エステル等の腐食防止剤、アニオン系、カチオン系、両性系界面活性剤等の帯電防止剤、アゾ染料等の着色剤、シリコン系等の消泡剤などを挙げることができる。これらの添加剤は、単独または数種類を組み合わせることで添加することができる。添加量も任意であるが、その他の添加剤全量については有効成分としての添加量で、軽油組成物全量基準で通常0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下である。

【実施例】

【0061】

本発明の軽油組成物について実施例により具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のように実施すれば実現できるが、本実施例に限定されるものではない。

【0062】

なお、本発明に用いる物性測定方法及び評価方法は、次に示した方法で測定されるものである。

1) 密度: JIS K 2249「原油及び石油製品 - 密度試験方法及び密度・質量・容量換算表」に規定された方法。

2) セタン価: JIS K 2280「石油製品 - 燃料油 - オクタン価及びセタン価試験方法並びにセタン指数算出方法」に規定された方法。

3) 硫黄分: JIS K 2541-6「原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法(紫外蛍光法)」に規定された方法。

4) 蒸留性状: JIS K 2254「石油製品 - 蒸留試験方法」に規定された方法。

5) 除冷曇り点: 底面がアルミニウム面である試料容器に厚さが1.5mmとなるように試料を入れ、容器の底面より3mmの高さから光を照射する。この状態で、上記の曇り点よりも10以上高い温度から0.5/分で徐冷し、反射光の光量が照射光の7/8以下となる温度(徐冷曇り点)を0.1単位で検知する方法。

6) 全芳香族分、2環芳香族分: JPI-5S-49-97「石油製品—炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」に規定された方法。

7) 誘導期間: ASTM D 7545-09「Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels-Rapid Small Scale Oxidation Test」に規定された方法。

8) スラッジ生成量: ASTM D 2274-10「Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)」に規定された方法で、比較例1を100とした相対値で示す。

【0063】

(実施例1~7及び比較例1~2)

直留軽油を水素化処理した基材A、流動接触分解装置で分解された軽油留分を水素化脱硫装置で処理した分解軽油基材である基材B、熱分解装置で分解された軽油留分を減圧軽油と混合して水素化脱硫装置で処理した分解軽油基材である基材C、分解改質基材である基材D、を用いて軽油組成物を調製した。これらの軽油基材A~Dの性状を表1に示す。また、調製した軽油組成物(実施例1~7及び比較例1~2)の組成及び性状を表2に示す。

なお、基材Dは以下の方法により製造した。

【0064】

(基材Dの製造方法)

流動接触分解軽油 L C O (1 0 容量 % 留出温度が 2 1 5 、 9 0 容量 % 留出温度が 3 1 8 、 1 5 における密度が 0 . 9 2 5 8 g / c m ³、飽和分が 2 3 容量 %、オレフィン分が 2 容量 %、全芳香族分が 7 5 容量 %) を、反応温度 : 5 3 8 、反応圧力 : 0 . 3 M P a G、L C O と触媒との接触時間が 6 0 秒の条件で、流動床反応器にて分解改質反応用触媒 (ガリウム 0 . 2 質量 % およびリン 0 . 7 質量 % を担持した M F I 型ゼオライトにバインダーを含有させたもの) と接触、反応させ、分解改質反応を行った。次いで、分解改質反応生成物を分留し、表 1 に示す性状を有する分解改質基材 (基材 D) を製造した。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

項目	基材A	基材B	基材C	基材D
密度 (@15°C) g/cm ³	0.8258	0.8871	0.8699	1.0229
セタン価	62.1	29.3	41.5	6.4
硫黄分 mass%	8	4	8	10
10容量%留出温度 °C	229.5	217.0	271.0	192.5
50容量%留出温度 °C	285.0	246.0	282.5	237.0
90容量%留出温度 °C	340.5	299.5	299.0	290.5
徐冷曇り点 °C	-4	-25	-23	-25以下
全芳香族分 vol%	16.9	53.2	39.3	99.4
2環芳香族分 vol%	1.2	2.5	5.2	79.3
誘導期間 min	77	16	37	567

【 0 0 6 6 】

【表 2】

基材配合比率	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
基材A vol.%	59.5	59.0	28.5	48.5	55.0	60.0	89.5	60.0	30.0
基材B vol.%	40.0	40.0					10.0	40.0	
基材C vol.%			70.0	50.0	40.0	30.0			70.0
基材D vol.%	0.5	1.0	1.5	1.5	5.0	10.0	0.5		
合計 vol.%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
密度(@15°C) g/cm ³	0.8513	0.8523	0.8596	0.8508	0.8533	0.8587	0.8329	0.8503	0.8567
セタン価	48.4	48.1	46.5	50.6	50.7	50.0	58.0	48.9	47.7
硫黄分 mass%	6	6	8	8	8	8	8	6	8
10容量%留出温度 °C	220.5	220.0	262.0	253.5	237.0	229.5	229.5	220.5	263.0
50容量%留出温度 °C	268.0	267.0	283.0	283.0	282.0	280.5	284.0	268.5	283.0
90容量%留出温度 °C	332.5	332.5	307.5	325.0	330.5	333.5	343.5	333.0	308.0
徐冷曇り点 °C	-12	-12	-18	-14	-13	-14	-5	-11	-17
全芳香族分 vol%	31.8	32.2	33.8	29.3	30.0	31.9	20.9	31.4	32.6
2環芳香族分 vol%	2.1	2.5	5.2	4.4	6.7	10.2	1.7	1.7	4.0
誘導期間 min	65	73	76	83	131	185	82	53	49
スラッジ生成量	28.1	13.8	11.3	6.3	0.0	0.0	8.1	100	125.1

【0067】

表 2 から、分解改質基材を配合しない比較例 1 及び比較例 2 の誘導期間が短いことがわかる。これらに比較して、分解改質基材を 0.5 容量%以上混合した実施例 1～実施例 7 の誘導期間が長く、スラッジ生成量も減少しており、分解質基材混合による酸化安定性の

10

20

30

40

50

改善効果が良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明により、分解改質基材を0.5～15容量%含有させることで、酸化安定性の低い分解軽油基材を有効活用しつつ、デポジットやスラッジの生成しにくい酸化安定性が改善された軽油組成物を製造することができ得ることができ、産業上きわめて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H129 AA02 CA07 CA25 DA04 GA12 GA13 GA14 KA02 KB02 KC13X
KC16Y KD31Y KD37Y KD44Y NA29